

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-246263

(43)Date of publication of application : 02.10.1989

(51)Int.Cl.

C07D215/22  
A01N 43/42  
A01N 43/54  
A01N 43/58  
C07D215/04  
C07D215/18  
C07D215/36  
C07D215/42  
C07D215/60  
C07D237/28  
C07D239/74  
C07D239/88  
C07D239/93  
C07D239/94  
C07D401/12  
C07D401/12  
C07D401/12  
C07D405/12  
C07D405/12

(21)Application number : 01-019400

(71)Applicant : ELI LILLY & CO

(22)Date of filing : 27.01.1989

(72)Inventor : ARNOLD WENDELL R  
COGHLAN MICHAEL J  
KRUMKALNS ERIKS VICTOR  
JOURDAN GLEN P  
SUHR ROBERT G

(30)Priority

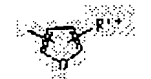
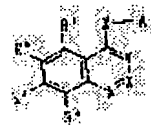
Priority number : 88 150266    Priority date : 29.01.1988    Priority country : US

## (54) QUINOLINE, QUINAZOLINE AND CINNOLINE BASED FUNGICIDES

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide fungicides effective also for insensible bailli to known bactericidal substances by incorporating specific quinoline, quinoazoline and cinnoline based compounds. contg. specific compds. therein.

CONSTITUTION: A compd. of formula I [X is CR5 (R5 is H, Cl or CH3) or N; Y is CR5 (R5' is H, Cl or Br) or N, but (X and Y are not simultaneously N; Z is O, S, SO, SO2 or NR6 (R6 is H, alkyl, etc.); R1 to R4 are each H, NO2, halogen, alkyl, alkoxy, etc.; A is a hydrocarbon chain, cycloalkyl, formula II (R9 to R13 are each H, CN, NO2, OH, halogen, alkyl, alkoxy, phenyl, etc.), formula III (R14 is H, halogen, CN, alkyl, etc.), etc.], for example, 7-chloro-4-(2-nitrophenoxy)quinoline, are incorporated as effective components into the fungicides. There compds. are blended with another fungicides, by which synergists



BEST AVAILABLE COPY

## ⑫ 公開特許公報(A)

平1-246263

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>C 07 D 215/22  
A 01 N 43/42  
43/54

識別記号

1 0 1

庁内整理番号

8413-4C  
7215-4H  
G-7215-4H※

⑬ 公開 平成1年(1989)10月2日

審査請求 未請求 請求項の数 13 (全32頁)

⑭ 発明の名称 キノリン、キナゾリンおよびシンノリン系殺真菌剤

⑰ 特 願 平1-19400

⑱ 出 願 平1(1989)1月27日

優先権主張

⑳ 1988年1月29日㉑ 米国(US)㉒ 150266

⑲ 発 明 者

ウエンデル・レイ・ア  
ーノルドアメリカ合衆国インディアナ46032、カーメル、エデン・  
グレン・ドライブ11803番

⑲ 発 明 者

マイケル・ジョゼフ・  
コフランアメリカ合衆国インディアナ46250、インディアナポリ  
ス、クリケット・リッジ5744番

㉓ 出 願 人

イーライ・リリ・アン  
ド・カンパニーアメリカ合衆国46285インディアナ州 インディアナポリ  
ス市、リリー・コーポレート・センター (番地の表示な  
し)

㉔ 代 理 人

弁理士 青山 葆

外1名

最終頁に続く

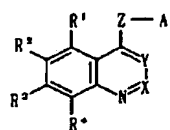
## 明 細 書

## 1. 発明の名称

キノリン、キナゾリンおよびシンノリン系殺真菌  
剤

## 2. 特許請求の範囲

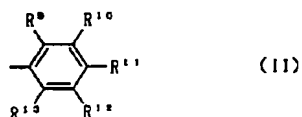
## 1. 式(I):



(I)

[式中、XはCR<sup>5</sup>(ここに、R<sup>5</sup>はH、Clま  
たはCH<sub>3</sub>である)またはNであり、Yは、XがNの場合はCR<sup>6</sup>、XがCR<sup>5</sup>の場  
合はCR<sup>6</sup>(ここに、R<sup>6</sup>はH、ClまたはBr  
である)またはNであり、ZはO、S、SO、SO<sub>2</sub>、NR<sup>7</sup>(ここに、  
R<sup>7</sup>はH、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキルまたはC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>ア  
シルである)、またはCR<sup>7</sup>R<sup>8</sup>(ここに、R<sup>7</sup>およ  
びR<sup>8</sup>は個別にH、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アシル、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>ア  
ルキル、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルケニル、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキニル、CNもしくはOHであるか、またはR<sup>7</sup>およ  
びR<sup>8</sup>は一緒になって炭素数4~6の炭素環を形  
成するものである)であり、R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>は個別にH、OH、NO<sub>2</sub>、ハロゲ  
ン、I、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキル、分枝鎖状(C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>)  
アルキル、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルコキシ、ハロ(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)  
アルキル、ハロ(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)アルコキシ、またはハ  
ロ(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)アルキルチオであるか、あるいはR<sup>1</sup>  
とR<sup>2</sup>またはR<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>は一緒になって炭素数4  
~6の炭素環を形成するものであり、Aは、(a)O、S、SO、SO<sub>2</sub>またはSIの中  
から選ばれるヘテロ原子を含むことのある直鎖状  
または分枝鎖状のC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>飽和または不飽和炭  
化水素鎖であるか、またはこれらの炭化水素鎖で  
あってハロゲン、ハロ(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)アルコキシ、ヒ  
ドロキシもしくはC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アシルで置換されてい  
る鎖であるか、(b)C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>シクロアルキルまたはシクロアルケ  
ニルであるか、

(c)式(II):



[式中、 $R^9 \sim R^{13}$ は個別にH、CN、 $\text{NO}_2$ 、OH、ハロゲン、I、 $\text{C}_1\text{--C}_4$ アルキル、分枝鎖状( $\text{C}_3\text{--C}_4$ )アルキル、 $\text{C}_1\text{--C}_4$ アシル、ハロ( $\text{C}_1\text{--C}_4$ )アルキル、ヒドロキシ( $\text{C}_1\text{--C}_4$ )アルキル、 $\text{C}_1\text{--C}_4$ アルコキシ、ハロ( $\text{C}_1\text{--C}_4$ )アルコキシ、 $\text{C}_1\text{--C}_4$ アルキルチオ、ハロ( $\text{C}_1\text{--C}_4$ )アルキルチオ、フェニル、置換フェニル、フェノキシ、置換フェノキシ、フェニルチオ、置換フェニルチオ、フェニル( $\text{C}_1\text{--C}_4$ )アルキル、置換フェニル( $\text{C}_1\text{--C}_4$ )アルキル、ベンゾイル、置換ベンゾイル、 $\text{SiR}^{10}\text{R}^{11}\text{R}^{12}$ または $\text{OSiR}^{10}\text{R}^{11}\text{R}^{12}$ (ここに、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ および $R^{12}$ はH、直鎖状もしくは分枝鎖状の $\text{C}_1\text{--C}_4$ アルキル基、フェニルまたは置換フェニルである。ただし、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ および $R^{12}$ のうちの少なくともひとつはH以外の基である)であるか、あるいは $R^{11}$ と $R^{12}$ また

で示されるチエニル基であるか、

(f)式(V)または(Va) :



[式中、 $R^{15}$ はH、ハロゲン、ハロメチル、CN、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{C}_1\text{--C}_4$ アルキル、分枝鎖状( $\text{C}_3\text{--C}_4$ )アルキル、フェニル、置換フェニルまたは $\text{C}_1\text{--C}_4$ アルコキシであり、FはNまたはCNであり、GはO、 $\text{NR}^{16}$ またはCHである(ここに、 $R^{16}$ はH、 $\text{C}_1\text{--C}_4$ アルキル、 $\text{C}_1\text{--C}_4$ アシル、フェニルスルホニルまたは置換フェニルスルホニルである)。ただし、FがNであるか、またはGが $\text{NR}^{16}$ であることを条件とする。]

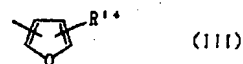
で示される基であるか、または

(g)1-ナフチル、置換1-ナフチル、4-ピラゾリル、3-メチル-4-ピラゾリル、1,3-ベンゾジオキソリル、トリシクロ[3.3.1.1(3,7)]デカ-2-イル、1-(3-クロロフェニル)-1H-テトラゾール-5-イル、ピリジル、ピリダジニルの中から選ばれる基である]

は $R^{15}$ と $R^{16}$ は一緒になって炭素環を形成するものである。ただし、 $R^9 \sim R^{13}$ のすべてがHまたはFである場合以外は、 $R^9 \sim R^{13}$ のうち少なくとも2つはHである。]

で示されるフェニル基であるか、

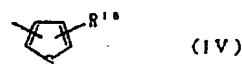
(d)式(III) :



[式中、 $R^{14}$ はH、ハロゲン、ハロメチル、CN、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{C}_1\text{--C}_4$ アルキル、分枝鎖状( $\text{C}_3\text{--C}_4$ )アルキル、フェニルまたは $\text{C}_1\text{--C}_4$ アルコキシである]

で示されるフリル基であるか、

(e)式(IV) :



[式中、 $R^{15}$ はH、ハロゲン、ハロメチル、CN、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{C}_1\text{--C}_4$ アルキル、分枝鎖状( $\text{C}_3\text{--C}_4$ )アルキル、フェニルまたは $\text{C}_1\text{--C}_4$ アルコキシである]

で示される化合物、または式(I)の化合物の酸付加塩、またはYがCHである式(I)の化合物のN-オキシド体(ただし、Aが上記(d)、(e)または(f)で規定される基である場合はZは $\text{CR}^3\text{R}^4$ であり、さらにAが(a)で規定される基である場合はZはS、SOまたは $\text{SO}_2$ である)の殺真菌量を真菌の生息場所に適用することの特徴とする殺真菌方法。

2. 以下に記載の化合物を除外した請求項1に記載された式(I)で示される化合物 :

(1) XおよびYが両者ともにCHであり、 $R^3$ がClであり、残りの $R^1 \sim R^4$ がHであり、Aがフェニル、4-クロロフェニルまたは4-フルオロフェニルである化合物、

(2) XおよびYが両者ともにCHであり、 $R^1 \sim R^4$ がHであるか、または $R^1$ 、 $R^2$ および $R^4$ がHであり $R^3$ がFであり、 $R^5$ がCH<sub>3</sub>であり、ZがOである化合物、

(3) Aが非置換フェニルであり、 $R^1 \sim R^4$ がすべてHであるか、または $R^1$ が $\text{NO}_2$ であり残

りの $R^1 \sim R^4$ がHである化合物、

(4) 7-クロロ-4-[3-(トリフルオロメチル)フェノキシ]キノリン、

(5) 6-フルオロ-2-メチル-4-[2-ニトロ-4-(トリフルオロメチル)フェノキシ]キノリン、

(6) 7-クロロ-4-(4-クロロ-3,5-ジメチルフェノキシ)キノリン、

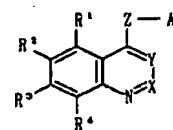
(7) 7-クロロ-4-(4-クロロ-3-メチルフェノキシ)キノリン、

(8) 5-クロロ-4-[2,6-ジニトロ-4-(トリフルオロメチル)フェノキシ]-2,8-ジメチルキノリン、

(9) 8-クロロ-2-メチル-4-[2-ニトロ-4-(トリフルオロメチル)フェノキシ]キノリン、および

(10) Zが $NR^5$ である化合物。

3. 式(1)：



(1)

[式中、Xは $CR^5$ またはNであり、

Yは、XがNの場合にCHであり、またXが $CR^5$ の場合にCHもしくはNであり、

ZはOまたは $CR^7R^8$ であり、

AはAr、 $Ar^1$ または $Ar^2$ であり、

$R^1 \sim R^4$ は、(a)すべてHであるか、または(b) $R^1$ が $NO_2$ 、ハロゲン、I、 $C_1-C_4$ アルキル、分枝鎖状( $C_3-C_4$ )アルキル、 $C_1-C_4$ アルコキシ、ハロ( $C_1-C_4$ )アルコキシまたはハロ( $C_1-C_4$ )アルキルチオであり、残りの $R^1 \sim R^4$ がHであるか、

(c) $R^5$ が $NO_2$ 、ハロゲン、I、 $C_1-C_4$ アルコキシ、 $C_1-C_4$ アルキル、ハロメトキシまたはハロメチルチオであり、残りの $R^1 \sim R^4$ がHであるか[ただし、 $R^5$ が $NO_2$ の場合はArは非置換フェニル基以外の基である]、

(d) $R^5$ が $NO_2$ 、ハロゲン、I、 $C_1-C_4$ アルキル、ハロ( $C_1-C_4$ )アルキル、 $C_1-C_4$ アルコキシ、ハロ( $C_1-C_4$ )アルコキシまたはハロ( $C_1-C_4$ )アルキルチオであり、残りの $R^1 \sim R^4$ がHであるか[ただし、 $R^5$ が $NO_2$ の場合はArは $Ar^1$ 基である]、

(e) $R^4$ が $NO_2$ 、ハロゲン、I、CH<sub>3</sub>またはOHであり、残りの $R^1 \sim R^4$ がHであるか[ただし、 $R^4$ がClの場合はArは $Ar^2$ 基であり、また $R^4$ がBrまたは $NO_2$ の場合はArは $Ar^1$ である]、

(f) $R^1$ および $R^2$ が個別にハロゲンまたはIであり、残りの $R^1 \sim R^4$ がHであるか[ただし、Arは3-シアノフェニル以外の基である]、

(g) $R^1$ および $R^2$ が個別にハロゲンまたはIであり、残りの $R^1 \sim R^4$ がHであるか[ただし、Arは2-ニトロ-4-トリフルオロメチルフェニル以外の基である]、

(h) $R^1$ および $R^2$ が個別にハロゲンまたはIであり、残りの $R^1 \sim R^4$ がHであるか[ただし、

Arは2-ニトロフェニル以外の基である]、

(i) $R^5$ および $R^2$ が個別にハロゲンまたはIであり、残りの $R^1 \sim R^4$ がHであるか[ただし、 $R^5$ がClの場合はArは4-フルオロフェニル以外の基である]、

(j) $R^1 \sim R^4$ のうちのひとつが $C_1-C_4$ アルキル、 $C_1-C_4$ アルコキシ、ハロ( $C_1-C_4$ )アルキル、ハロ( $C_1-C_4$ )アルキルチオ、 $NO_2$ またはOHであり、もうひとつがハロゲン、 $C_1-C_4$ アルキル、 $C_1-C_4$ アルコキシ、ハロ( $C_1-C_4$ )アルコキシ、ハロ( $C_1-C_4$ )アルキルチオまたは $NO_2$ であり、残りの $R^1 \sim R^4$ がHであるか[ただし、 $R^5$ がClの場合は $R^5$ はCH<sub>3</sub>またはOCH<sub>3</sub>でない]、または

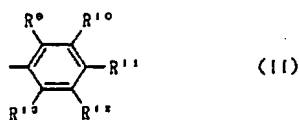
(k) $R^1$ および $R^2$ が両者ともにClであり、 $R^5$ がFであり、 $R^4$ がHであり、

$R^5$ はH、ClまたはCH<sub>3</sub>であり、

$R^7$ および $R^8$ は個別にH、 $C_1-C_4$ アルキル、CNまたはOHであるか、または $R^7$ および $R^8$ が一緒になって炭素数4~6

の炭素環を形成するものであり、

Arは式(II)：



[式中、 $R^9$  はH、ハロゲン、I、ハロ(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)アルキル、ハロ(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)アルキルチオ、CN、NO<sub>2</sub>、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキル、分枝鎖状(C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>)アルキル、フェニル、置換フェニル、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルコキシまたはOHであり、

$R^{10}$  および  $R^{11}$  は個別にH、F、Cl、ハロメチルまたはNO<sub>2</sub>であり、

$R^{11}$  はH、F、Cl、ハロメチル、ハロチオメチル、NO<sub>2</sub>、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキル、分枝鎖状(C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>)アルキル、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルコキシ、フェノキシまたはOHであり、

$R^{12}$  はH、FまたはClであるか、あるいは

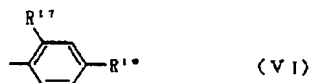
$R^{11}$  および  $R^{12}$  または  $R^{11}$  および  $R^{12}$  は一緒になって炭素環を形成するものである。ただし、



[式中、 $R^{16}$  はH、ハロゲン、ハロメチル、CN、NO<sub>2</sub>、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキル、分枝鎖状(C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>)アルキル、フェニルまたはC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルコキシであり、FはNまたはCHであり、GはO、NR<sup>16</sup> またはCHである(ここに、 $R^{16}$  はH、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキル、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アシル、フェニルスルホニルまたは置換フェニルスルホニルである)。ただし、FがNであるか、またはGがNR<sup>16</sup>であることを条件とする。]

で示される基であり、

Ar'は式(VI)：



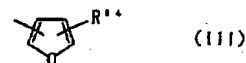
[式中、 $R^{17}$  はハロゲン、CF<sub>3</sub>、またはCNであり、 $R^{18}$  はHまたはFである]

で示される置換フェニルであり、

$R^9 \sim R^{12}$ のすべてがHまたはFである場合以外は、 $R^9 \sim R^{12}$ のうち少なくとも2つはHである。]

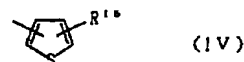
で示されるフェニル基であるか、あるいは

Arは1-ナフチル、3-ピリジル、式(III)：



[式中、 $R^{14}$  はH、ハロゲン、ハロメチル、CN、NO<sub>2</sub>、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキル、分枝鎖状(C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>)アルキル、フェニルまたはC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルコキシである]

で示されるフリル基、式(IV)：



[式中、 $R^{15}$  はH、ハロゲン、ハロメチル、CN、NO<sub>2</sub>、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキル、分枝鎖状(C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>)アルキル、フェニルまたはC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルコキシである]

で示されるチエニル基、または式(V)もしくは(Va)：

Ar'はAr'、4-フルオロフェニルまたは4-(イソプロピル)フェニルである]

で示される請求項2に記載の化合物またはその酸付加塩、またはYがCHである式(I)の化合物のN-オキシド体。

4. XおよびYがCHであり、ZがOであり、 $R^1$ がHまたはClであり、 $R^2$ がHであり、 $R^3$ がClであり、 $R^4$ がHである請求項3に記載の化合物。

5. 5,7-ジクロロ-4-(4-フルオロフェノキシ)キノリン、またはその1-オキシド体である請求項4に記載の化合物。

6. XおよびYがCHであり、ZがOであり、 $R^1 \sim R^3$ がHであり、 $R^4$ がClである請求項3に記載の化合物。

7. Aが2-クロロフェニルまたは2-クロロ-4-フルオロフェニルである請求項6に記載の化合物。

8. 7-クロロ-4-[2-(トリフルオロメチル)フェノキシ]キノリンまたはその1-オキ

シド体である請求項3に記載の化合物。

9. 5,7-ジクロロ-4-フェノキシキノリンまたはその1-オキシド体である請求項3に記載の化合物。

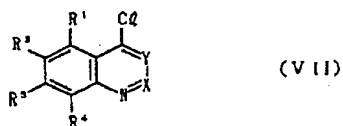
10. 7-クロロ-4-(2-ニトロフェノキシ)キノリンまたはその1-オキシド体である請求項3に記載の化合物。

11. 式(I)で示される請求項1に記載の化合物を活性成分として含有する殺真菌性製剤。

12. 式(I)で示される請求項1に記載の化合物を、2つの目の殺真菌性物質と共に含有する殺真菌性配合製剤。

13. 式(I)で示される化合物の製造方法であって、

(a) 式(VII)：

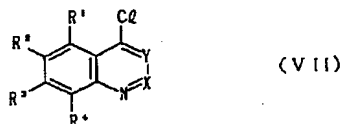


[式中、R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>は式(I)に於ける定義と同一

ること、または

(d) ZがSOである式(I)の化合物を常法によって酸化し、ZがSO<sub>2</sub>である式(I)の化合物を得ること、または

(e) 上記式(VII)：



で示される化合物を式(XI)：



[式中、R<sup>6</sup>はHまたはC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキルであり、Aは式(I)に於ける定義と同意義である]で示される化合物と縮合してZがNR<sup>6</sup>である式(I)の化合物を得ること、または

(f) ZがNR<sup>6</sup>である式(I)の化合物をアシル化してZがNR<sup>6</sup>(ここに、R<sup>6</sup>はC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキルである)である化合物を得ること、または

(g) 上記式(VII)：

意義である]

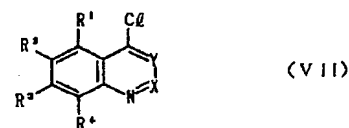
で示される化合物を、式(VIII)：



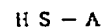
[式中、Aは式(I)に於ける定義と同意義である]

で示される化合物と縮合し、ZがOである式(I)の化合物を得ること、または

(b) 上記式(VII)：



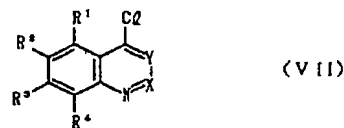
で示される化合物を式(IX)：



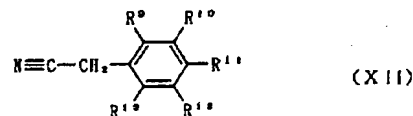
[式中、Aは式(I)に於ける定義と同意義である]

で示される化合物と縮合し、ZがSである式(I)の化合物を得ること、または

(c) ZがSである式(I)の化合物を常法によって酸化し、ZがSOである式(I)の化合物を得

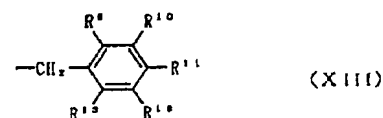


で示される化合物を式(XII)：



[式中、R<sup>9</sup>~R<sup>12</sup>は式(I)に於ける定義と同意義である]

で示される置換アセトニトリルのナトリウム塩と反応させた後、酸触媒脱シアノ化反応を行い、式(I)中、-Z-Aが式：



で示される化合物を得ること、または(h) YがCHである式(I)の化合物を酸化して対応する

N-オキシド化合物を得ること

を特徴とする製造方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 産業上の利用分野

本発明は、優れた植物殺真菌性活性を有する新規な化合物に関するものである。これらの化合物の中には、殺虫作用および殺ダニ作用をも示すものがある。本発明はまた、本発明の化合物を活性成分として含有する組成物および配合製剤を提供するものである。配合製剤には、植物病原体に対して相乗活性を示すものもある。本発明は、殺真菌方法をも提供するものである。

標的病原体には既知の殺真菌性物質に対する耐性が急速に現れるものであり、従って新規な殺真菌性物質の必要性は緊急を要している。1983年には、オオムギウドンコ病(barley mildew)を防除するためのN-置換アゾール殺真菌性物質の広範な殺真菌不全が認められ、これは耐性の発現に由来するものであった。ウドンコ病から禾穀類を守るために現在広く頼みとされているDMI(脱

ZはO、S、SO、SO<sub>2</sub>、NR<sup>6</sup>(ここに、R<sup>6</sup>はH、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキルまたはC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アシルである)、またはCR<sup>7</sup>R<sup>8</sup>(ここに、R<sup>7</sup>およびR<sup>8</sup>は個別にH、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アシル、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキル、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルケニル、C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>アルキニル、CNもしくはOHであるか、またはR<sup>7</sup>およびR<sup>8</sup>は一緒になって炭素数4~6の炭素環を形成するものである)であり、

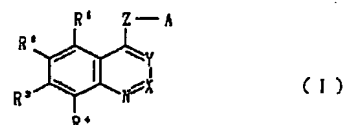
R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>は個別にH、OH、NO<sub>2</sub>、ハロゲン、I、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキル、分枝鎖状(C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>)アルキル、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルコキシ、ハロ(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)アルキル、ハロ(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)アルコキシ、またはハロ(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)アルキルチオであるか、あるいはR<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>またはR<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>は一緒になって炭素数4~6の炭素環を形成するものであり、

Aは、(a)O、S、SO、SO<sub>2</sub>またはSiの中から選ばれるヘテロ原子を含むことのある直鎖状または分枝鎖状のC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>飽和または不飽和炭化水素鎖であるか、またはこれらの炭化水素鎖であってハロゲン、ハロ(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)アルコキシ、ヒ

メチル化インヒビター)殺真菌性物質は、1970年代に導入されたものであるので、その圃場に於ける性能(field performance)は衰退している。同様に、ブドウ・ボトリチス(grape Botrytis)、即ちブドウの他にも液果作物、ならびにトマトおよびキュウリ温室作物に於ける第一級の病害に關与する病原体の集団は、ベンゾイミダゾールおよびカルボキシミド殺真菌性物質に対して耐性を示す株に変化している。

#### 発明の要旨

本発明は、式(1)：



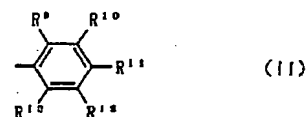
[式中、XはCR<sup>9</sup>(ここに、R<sup>9</sup>はH、ClまたはCH<sub>3</sub>である)またはNであり、

Yは、XがNの場合はCR<sup>10</sup>、XがCR<sup>9</sup>の場合はCR<sup>11</sup>(ここに、R<sup>10</sup>はH、ClまたはBrである)またはNであり、

DロキシもしくはC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アシルで置換されている鎖であるか、

(b)C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>シクロアルキルまたはシクロアルケニルであるか、

(c)式(11)：

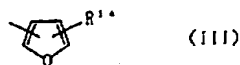


[式中、R<sup>9</sup>~R<sup>13</sup>は個別にH、CN、NO<sub>2</sub>、OH、ハロゲン、I、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキル、分枝鎖状(C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>)アルキル、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アシル、ハロ(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)アルキル、ヒドロキシ(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)アルキル、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルコキシ、ハロ(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)アルコキシ、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキルチオ、ハロ(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)アルキルチオ、フェニル、置換フェニル、フェノキシ、置換フェノキシ、フェニルチオ、置換フェニルチオ、フェニル(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)アルキル、置換フェニル(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)アルキル、ベンゾイル、置換ベンゾイル、SiR<sup>10</sup>R<sup>11</sup>R<sup>12</sup>またはOSiR<sup>10</sup>R<sup>11</sup>

$R^{10}$  (ここに、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$  および  $R^{12}$  はH、直鎖状もしくは分枝鎖状の $C_1-C_6$ アルキル基、フェニルまたは置換フェニルである。ただし、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$  および  $R^{12}$  のうちの少なくともひとつはH以外の基である) であるか、あるいは  $R^{11}$  と  $R^{12}$  または  $R^{10}$  と  $R^{12}$  は一緒になって炭素環を形成するものである。ただし、 $R^8 \sim R^{10}$  のすべてがHまたはFである場合以外は、 $R^8 \sim R^{10}$  のうち少なくとも2つはHである。]

で示されるフェニル基であるか、

(d)式(III):



[式中、 $R^{14}$  はH、ハロゲン、ハロメチル、 $C_1-N$ 、 $NO_2$ 、 $C_1-C_6$ アルキル、分枝鎖状( $C_1-C_6$ )アルキル、フェニルまたは $C_1-C_6$ アルコキシである]

で示されるフリル基であるか、

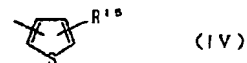
(e)式(IV):

(g)1-ナフチル、置換1-ナフチル、4-ピラゾリル、3-メチル-4-ピラゾリル、1,3-ベンゾジオキソリル、トリシクロ[3.3.1.1(3,7)]デカ-2-イル、1-(3-クロロフェニル)-1H-テトラゾール-5-イル、ピリジル、ピリダジニルの中から選ばれる基である]

で示される化合物、または式(1)の化合物の酸付加塩、またはYがCHである式(1)の化合物のN-オキシド体(ただし、Aが上記(d)、(e)または(f)で規定される基である場合はZはCR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>であり、さらにAが(a)で規定される基である場合はZはS、SOまたはSO<sub>2</sub>である)の殺真菌量を真菌の生息場所中心に適用することを特徴とする殺真菌方法を提供するものである。

本発明は、さらに、上記式(1)で示される化合物の中から、以下の付加的な化合物を除いた新規な化合物をも提供するものである:

(1) XおよびYが両者ともにCHであり、 $R^1$ がC<sub>6</sub>であり、残りの $R^1 \sim R^6$ がHであり、Aがフェニル、4-クロロフェニルまたは4-フル



[式中、 $R^{15}$  はH、ハロゲン、ハロメチル、 $C_1-N$ 、 $NO_2$ 、 $C_1-C_6$ アルキル、分枝鎖状( $C_1-C_6$ )アルキル、フェニルまたは $C_1-C_6$ アルコキシである]

で示されるチエニル基であるか、

(f)式(V)または(Va):



[式中、 $R^{16}$  はH、ハロゲン、ハロメチル、 $C_1-N$ 、 $NO_2$ 、 $C_1-C_6$ アルキル、分枝鎖状( $C_1-C_6$ )アルキル、フェニル、置換フェニルまたは $C_1-C_6$ アルコキシであり、FはNまたはCNであり、GはO、NR<sup>17</sup>またはCHである(ここに、 $R^{17}$  はH、 $C_1-C_6$ アルキル、 $C_1-C_6$ アシル、フェニルスルホニルまたは置換フェニルスルホニルである)。ただし、FがNであるか、またはGがNR<sup>17</sup>であることを条件とする。]

で示される基であるか、または

オロフェニルである化合物、

(2) XおよびYが両者ともにCHであり、 $R^1 \sim R^6$ がHであるか、または $R^1$ 、 $R^2$  および  $R^4$ がHであり $R^3$ がFであり、 $R^5$ がCH<sub>3</sub>であり、ZがOである化合物、

(3) Aが非置換フェニルであり、 $R^1 \sim R^6$ がすべてHであるか、または $R^1$ がNO<sub>2</sub>であり残りの $R^1 \sim R^6$ がHである化合物、

(4) 7-クロロ-4-[3-(トリフルオロメチル)フェノキシ]キノリン、

(5) 6-フルオロ-2-メチル-4-[2-ニトロ-4-(トリフルオロメチル)フェノキシ]キノリン、

(6) 7-クロロ-4-(4-クロロ-3,5-ジメチルフェノキシ)キノリン、

(7) 7-クロロ-4-(4-クロロ-3-メチルフェノキシ)キノリン、

(8) 5-クロロ-4-[2,6-ジニトロ-4-(トリフルオロメチル)フェノキシ]-2,8-ジメチルキノリン、

(9) 8-クロロ-2-メチル-4-[2-ニトロ-4-(トリフルオロメチル)フェノキシ]キノリン、および

(10) ZがNR<sup>\*</sup>である化合物。

本発明の殺真菌性配合剤は、式(1)で示される化合物またはその酸付加塩、またはYがCHである式(1)の化合物のN-オキシド体の少なくとも1重量%を、2つ目の殺真菌性化合物と共に含有するものである。

本発明の殺真菌性製剤(組成物)は、式(1)で示される化合物、またはその酸付加塩、またはYがCHである式(1)の化合物のN-オキシド体を、薬学的に許容され得る担体と共に含有するものである。

#### 発明の構成および効果

本明細書に於いては特に明記しない限り、温度はすべて摂氏温度であり、パーセント(%)はすべて重量%である。

「ハロゲン」なる用語、またはアルキルもしくはアルコキシなどの他の用語と共に使用している

キルチオ基を意味する。

「C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アシル」なる用語は、直鎖状または分枝鎖状のアシル基を意味する。

「置換フェニル」なる用語は、ハロゲン、I、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルキル、分枝鎖状(C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)アルキル、ハロ(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)アルキル、ヒドロキシ(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)アルキル、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルコキシ、ハロ(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)アルコキシ、フェノキシ、フェニル、NO<sub>2</sub>、OH、CN、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルカノイルオキシおよびベンジルオキシの中から選ばれる3個までの基によって置換されているフェニル基を意味する。

「置換フェノキシ」なる用語は、ハロゲン、I、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルキル、分枝鎖状(C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)アルキル、ハロ(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)アルキル、ヒドロキシ(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)アルキル、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルコキシ、ハロ(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)アルコキシ、フェノキシ、フェニル、NO<sub>2</sub>、OH、CN、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルカノイルオキシおよびベンジルオキシの中から選ばれる3個までの基によって置換されているフェノキシ基を意味する。

「置換フェニルチオ」なる用語は、ハロゲン、

「ハロ」なる用語は、F、Cl または Br を意味する。

「C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルキル」なる用語は、直鎖状のアルキル基を意味する。

「分枝鎖状(C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)アルキル」なる用語は、明示された数の炭素を有する、直鎖状の異性体を除いたすべてのアルキル異性体を意味する。

「C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルコキシ」なる用語は、直鎖状または分枝鎖状のアルコキシ基を意味する。

「ハロ(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)アルキル」なる用語は、1つもしくはそれ以上のハロゲン原子によって置換されている直鎖状または分枝鎖状のC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキル基を意味する。

「ハロ(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)アルコキシ」なる用語は、1つまたはそれ以上のハロゲン原子によって置換されている直鎖状または分枝鎖状のC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルコキシ基を意味する。

「ハロ(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)アルキルチオ」なる用語は、1つもしくはそれ以上のハロゲン基によって置換されている直鎖状または分枝鎖状のC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アル

I、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルキル、分枝鎖状(C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)アルキル、ハロ(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)アルキル、ヒドロキシ(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)アルキル、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルコキシ、ハロ(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)アルコキシ、フェノキシ、フェニル、NO<sub>2</sub>、OH、CN、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルカノイルオキシおよびベンジルオキシの中から選ばれる3個までの基によって置換されているフェニルチオ基を意味する。

「置換フェニルスルホニル」なる用語は、ハロゲン、I、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルキル、分枝鎖状(C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)アルキル、ハロ(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)アルキル、ヒドロキシ(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)アルキル、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルコキシ、ハロ(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)アルコキシ、フェノキシ、フェニル、NO<sub>2</sub>、OH、CN、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルカノイルオキシおよびベンジルオキシの中から選ばれる3個までの基によって置換されているフェニルスルホニル基を意味する。

「不飽和炭化水素鎖」なる用語は、1~3個の多重結合部位を含有している炭化水素鎖を意味する。

「炭素環」なる用語は、4～7個の炭素原子を有する飽和または不飽和環を意味する。

「HPLC」なる用語は、高速液体クロマトグラフィーを意味する。

#### 化合物

本発明の化合物はすべて有用な殺真菌性物質であるが、より高い効能または合成の容易さからある特定の好ましい化合物クラスがある。そのクラスとは、即ち：

- 1)  $R^1 \sim R^4$  のうち少なくとも2つがHである式(1)で示される化合物、
- 2)  $R^1 \sim R^4$  のうち少なくとも3つが水素であり、他の1つが水素以外の基である好ましいクラス1の化合物、
- 3)  $R^2$  がClであり、残りの $R^1 \sim R^4$  がHである好ましいクラス2の化合物、
- 4)  $R^4$  がClであり、残りの $R^1 \sim R^3$  がHである好ましいクラス2の化合物、
- 5)  $R^1$  および $R^2$  がともにClであるか、またはともにCH<sub>3</sub>であり、残りの $R^1 \sim R^4$  がHで

プロモ-4-キノリニルエーテル類)、

- 13)  $R^1$  および $R^2$  がClであり、残りの $R^1 \sim R^4$  がHである好ましいクラス10の化合物(即ち、5,7-ジクロロ-4-キノリニルエーテル類)、

- 14)  $R^4$  がClであり、残りの $R^1 \sim R^3$  がHである好ましいクラス10の化合物(即ち、8-クロロ-4-キノリニルエーテル類)、

- 15) Aが4-フルオロフェニルである好ましいクラス10の化合物、

- 16) XがCHであり、YがNであり、ZがOである式(1)で示される化合物(即ち、4-キノゾリニルエーテル類)

- 17)  $R^2$  がClであり、残りの $R^1 \sim R^4$  がHである好ましいクラス16の化合物(即ち、7-クロロ-4-キノゾリニルエーテル類)、

- 18)  $R^2$  がBrであり、残りの $R^1 \sim R^4$  がHである好ましいクラス16の化合物(即ち、7-プロモ-4-キノゾリニルエーテル類)、

- 19)  $R^1$  および $R^2$  がともにClであるか、

ある好ましいクラス1の化合物、

- 5a) Aが非置換フェニルである好ましいクラス5の化合物、

- 6) Aが置換フェニルである式(1)で示される化合物、

- 7)  $R^{11}$  がFである好ましいクラス6の化合物、

- 8) Aが、電子求引基によってオルト置換されているフェニル基である好ましいクラス6の化合物、

- 9)  $R^6$  がハロゲン、CF<sub>3</sub>、CNまたはNO<sub>2</sub>である好ましいクラス8の化合物、

- 10) XおよびYがCHであり、ZがOである式(1)で示される化合物(即ち、4-キノリニルエーテル類)、

- 11)  $R^2$  がClであり、残りの $R^1 \sim R^4$  がHである好ましいクラス10の化合物(即ち、7-クロロ-4-キノリニルエーテル類)、

- 12)  $R^2$  がBrであり、残りの $R^1 \sim R^4$  がHである好ましいクラス10の化合物(即ち、7-

またはともにCH<sub>3</sub>であり、残りの $R^1 \sim R^4$  がHである好ましいクラス16の化合物(即ち、5,7-ジクロロ-4-キノゾリニルエーテル類および5,7-ジメチル-4-キノゾリニルエーテル類)、

- 20)  $R^4$  がClであり、残りの $R^1 \sim R^3$  がHである好ましいクラス16の化合物(即ち、8-クロロ-4-キノゾリニルエーテル類)、

- 21) Aが4-フルオロフェニルである好ましいクラス16の化合物、

- 22) Aが、電子求引基によってオルト置換されているフェニル基である好ましいクラス10の化合物、

- 23) Aが、電子求引基によってオルト置換されているフェニル基である好ましいクラス16の化合物。

治療的であり、かつ保護的な、ウドンコ病を排除するための化合物としては、XおよびYがCHであり、ZがOであり、 $R^2$  がClである式(1)で示される化合物、即ち7-クロロ-4-キノリ

ニルエーテル類が特に好ましく、このクラスのうちで最も好ましい化合物は、7-クロロ-4-(4-フルオロフェノキシ)キノリン(この化合物自体は特許請求していないが、本発明の方法および組成物には包含される)、7-クロロ-4-(2-ニトロフェノキシ)キノリン、4-(2-ブロモフェノキシ)-7-クロロキノリン、7-クロロ-4-(2-クロロフェノキシ)キノリン、2-[ (7-クロロ-4-キノリニル) オキシ] ベンゾニトリル、7-クロロ-4-(2,4-ジフルオロフェノキシ)キノリン、7-クロロ-4-(2-シアノフェノキシ)キノリン、および7-クロロ-4-[2-(トリフルオロメチル)フェノキシ]キノリンである。

ある種のウドンコ病を保護すると共に、治療するための防除用化合物としては、XおよびYがCHであり、ZがOであり、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>がC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>またはCH<sub>3</sub>である式(1)で示される化合物、即ち5,7-ジクロロ-4-キノリニルエーテル類および5,7-ジメチル-4-キノリニルエー

る。

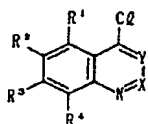
ウドンコ病菌およびボトリチスは、特に興味深いものとして取り沙汰されているが、本明細書に記載したデータは、本発明の化合物によって他の多くの植物病原体を同様に防除できることを示している。

#### 合成

周知の化学的手法によって、本発明の化合物を製造した。必要な出発物質は市販されているか、または常法によって容易に製造される。

#### ZがOである化合物の合成

ZがOである式(1)で示される化合物は、式(VII)：



(VII)

[式中、R<sup>1</sup>~R<sup>5</sup>は既述の定義と同意義である]で示される化合物を、式(VIII)：



テル類が特に好ましい。このクラスの中で最も好ましい化合物は、5,7-ジクロロ-4-(4-フルオロフェノキシ)キノリン、5,7-ジクロロ-4-(4-フルオロフェノキシ)キノリン・塩酸塩、5,7-ジクロロ-4-(フェノキシ)キノリンおよび5,7-ジクロロ-4-(4-フルオロフェノキシ)キノリン・1-オキシドである。

ウドンコ病を防除するために好ましいもう1つの化合物は、7-クロロ-4-[ (4-フルオロフェニル) メチル] キノリンである。

ボトリチス(Botrytis)に対して活性を示す化合物は、XおよびYがCHであり、ZがOであり、R<sup>1</sup>がC<sub>2</sub>である式(1)で示される化合物、即ち8-クロロ-4-キノリニルエーテル類が特に好ましい。このクラスの中で最も好ましい化合物は、8-クロロ-4-(2-クロロフェノキシ)キノリン、8-クロロ-4-(2-クロロ-4-フルオロフェノキシ)キノリン、および4-(2-ブロモフェノキシ)-8-クロロキノリンである。

[式中、Aは既述の定義と同意義である]

で示される化合物と縮合することによって製造できる。

この反応は、温度80~150℃の範囲で、好ましくは130~140℃の範囲にてそのままで行う。通常は、式(VIII)の化合物は過剰量、例えば2倍量を使用する。反応時間は、通常、2~48時間である。次いで、得られた反応混合物を酢酸エチルで希釈し、水性NaOHで洗浄することによって式(VIII)の出発化合物を除去する。MgSO<sub>4</sub>で有機層を乾燥し、減圧下に溶媒を除去して生成物を得る。

好ましい手法は、式(VII)の化合物の塩化物を1.2~1.4当量の式(VIII)の出発物質と共に、キシレン中で還流させて反応させることである。

#### ZがSである化合物の合成

ZがSである式(1)の化合物は、ZがOである化合物の製造法と同じ手法によって、既述のように、上記の式(VII)の化合物を式(IX)：



[式中、Aは既述の定義と同意義である]

で示される化合物と反応させて製造することができる。あるいは、これら2つの反応物質を、DMF中、水酸化ナトリウムと共に温度80～150℃で攪拌してもよい。

#### ZがSOまたはSO<sub>2</sub>である化合物の合成

ZがSOまたはSO<sub>2</sub>である式(1)で示される化合物は、通常の酸化手法によって、ZがSである化合物から製造される。例えば、ZがSOである式(1)の化合物は、温度0～25℃、CH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>中に於ける、1当量のm-クロロベルオキシ安息香酸を用いた硫黄原子の酸化によって製造することができる。同様に、ZがSO<sub>2</sub>である式(1)で示される化合物は、温度0～25℃、CH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>中に於ける、2.2当量のm-クロロベルオキシ安息香酸を用いた硫黄原子の酸化によって製造することができる。

あるいは、ZがSO<sub>2</sub>である式(1)の化合物は、前記の式(VII)の化合物を、例えば式(X)：

る化合物は、塩基性媒質中、温度0～25℃、1～3時間、R<sup>\*</sup>がHであるアミン類を酸塩化物または無水物などのアシル化剤と反応させることによって製造される。

#### ZがCR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>である化合物の合成

ZがCR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>である式(1)で示される化合物は、カトラー(R. Cutler)らのJ. Am. Chem. Soc. 71, 3375(1949)に記載の方法によって製造することができる。

この方法では、適当なフェニルアセトニトリルのナトリウム塩を、ベンゼン中、還流させて4,7-ジクロロキノリンと反応させる。次いで、得られたジアリール置換アセトニトリルを、前もって無水HClで飽和させたn-ブタノールに溶解し、得られた混合物を1～18時間還流させる。冷却した反応混合物を減圧下に濃縮し、得られた残渣を酢酸エチルで希釈し、水性NaOHで洗浄する。有機層をMgSO<sub>4</sub>で乾燥し、減圧し、溶媒を除去して所望の化合物を得る。

#### 誘導体



[式中、Mは、Na<sup>+</sup>、Li<sup>+</sup>またはK<sup>+</sup>のような金属イオンであり、Aは既述の定義と同意義である]で示されるようなスルフィネート塩と反応させることによって製造することができる。この反応は、通常、DMFなどの双極性非プロトン系溶媒中、温度100℃で行う。

#### ZがNR<sup>\*</sup>である化合物の合成

ZがNR<sup>\*</sup>である式(1)で示される化合物は、式(VII)の化合物を式(XI)：



[式中、R<sup>\*</sup>はHまたはC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキルであり、Aは既述の定義と同意義である]

で示されるアミンと縮合させることによって製造される。

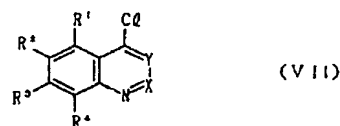
式(VII)の化合物の塩化物を、上昇温度(100～140℃)で式(XI)のアミンと反応させる。1当量の水酸化ナトリウムを使用して求核反応性を増強させる。R<sup>\*</sup>がC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アシルであ

式(1)の化合物のN-オキシド体類は、式(1)の化合物を酸化剤、例えば3-クロロベルオキシ安息香酸または過酸化水素と、塩化メチレンまたはクロロホルムなどの非反応性有機溶媒中、-20℃～室温、好ましくは約0℃で反応させることによって製造される。

式(1)の酸付加塩は、通常の方法によって入手される。

このように、本発明は、式(1)で示される化合物の製造方法であって、

(a) 式(VII)：



[式中、R<sup>1</sup>～R<sup>3</sup>は式(1)に於ける定義と同意義である]

で示される化合物を、式(VIII)：



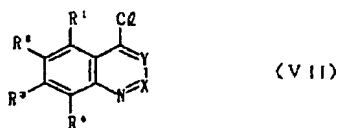
[式中、Aは式(1)に於ける定義と同意義であ

る]

で示される化合物と縮合し、ZがOである式(1)

の化合物を得ること、または

(b) 上記式(VII) :



で示される化合物を式(IX) :



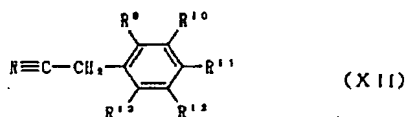
[式中、Aは式(1)に於ける定義と同意義である]

で示される化合物と縮合し、ZがSである式(1)の化合物を得ること、または

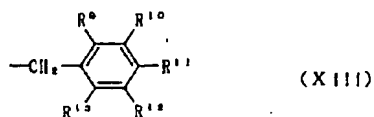
(c) ZがSである式(1)の化合物を常法によって酸化し、ZがSOである式(1)の化合物を得ること、または

(d) ZがSOである式(1)の化合物を常法によって酸化し、ZがSO<sub>2</sub>である式(1)の化合物を得ること、または

で示される化合物を式(XII) :

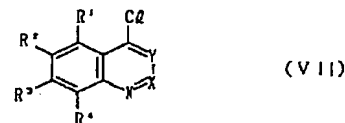
[式中、R<sup>9</sup>~R<sup>12</sup>は式(1)に於ける定義と同意義である]

で示される置換アセトニトリルのナトリウム塩と反応させた後、酸触媒脱シアノ化反応を行い、式(1)中、-Z-Aが式 :

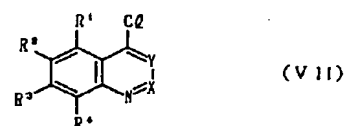
で示される化合物を得ること、または(h) YがCHである式(1)の化合物を酸化して対応するN-オキシド化合物を得ること  
を特徴とする製造方法をも提供するものである。出発物質

式(VIII)で示されるフェノール出発物質は、

(e) 上記式(VII) :



で示される化合物を式(XI) :

[式中、R<sup>•</sup>はHまたはC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキルであり、Aは式(1)に於ける定義と同意義である]  
で示される化合物と縮合してZがNR<sup>•</sup>である式(1)の化合物を得ること、または(f) ZがNR<sup>•</sup>である式(1)の化合物をアシル化してZがNR<sup>•</sup>(ここに、R<sup>•</sup>はC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキルである)である化合物を得ること、または  
(g) 上記式(VII) :

市販されているか、またはアニリンを水性亜硫酸水素ナトリウムと反応させるブヒャラー反応によって対応するアニリンから合成することができる[Ang. Chem. Int. Ed. Eng. 6, 307, 1967]。

オルト-ヒドロキシベンゾトリフルオライドの場合、好ましい製造法は、オルト-クロロベンゾトリフルオライドをベンジルナトリウムと反応させることである。次いで、得られたエーテルを水素添加反応し、所望の生成物を得る。

式(IX)で示されるチオール出発物質も同様に市販されているか、または常法によって合成される。

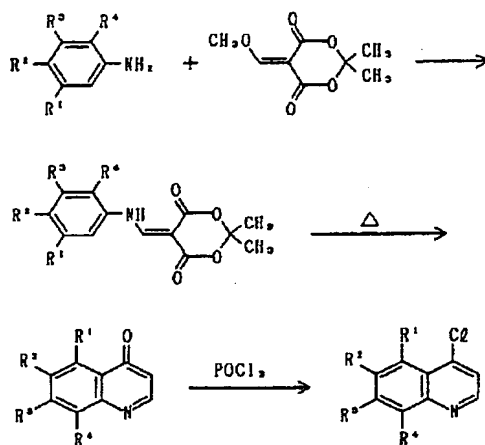
キノリン出発物質の製造法

キノリン出発物質は各種の既知の方法によって合成することができる。

オーガニック・シンセシス(Organic Syntheses)、全集3巻、1955、272-75頁には、4,7-ジクロロキノリンおよび他のポリ置換キノリン類を製造するための操作が記載されている。他の一般法は、テトラヘドロン(Tetrahedron)、4

1 巻、3033-36 頁(1985)に記載されている。

以下の実施例で使用している多くのキノリン出発物質は、以下の反応式に従って製造した：



異性体生成物の混合物が得られた場合、標準的な条件で置換 4-キノロン類の混合物を塩素化し、異性体の 4-クロロキノリン類を液体クロマトグラフィーによって分離した。

適当な親電子物質を用いて反応を抑え(クエンチし)、他の 5-置換キノリン類を得ることができる [Chem. Ber., 696 巻、98 頁(1966)]。

ニトロキノリン類の製造法は、J. A. C. S., 68 巻、1267 頁(1946)に記載されている。4-クロロキノリンのニトロ化は楽に進行し、5-および 8-ニトロ-4-クロロキノリン類の混合物が得られ、これは液体クロマトグラフィーによって分離できる。6-および 7-ニトロ化合物は、適当なニトロキノリン-3-カルボン酸の銀塩を脱カルボキシ化することによって製造することができる。

#### シンノリン出発物質の製造法

シンノリン類似体を公開された方法 [アトキンソン(C. M. Atkinson)およびシンブソン(J. C. Simpson)-J. Chem. Soc. London, 1947, 232] によって製造した。置換 2-アミノアセトフェノン在水中、0-5℃で亜硝酸ナトリウムおよび鉍酸を用いてジアゾ化し、中間生成物ジアゾニウム塩を、ケトンのエノール化成分によってトラップし、必要な 4-

4,5-ジクロロキノリンを、3-クロロアニリンをアクリル酸と、水中、環境温度で 2 日間反応させて製造した。次いで、得られた粗生成物を単離し、過剰のポリリン酸を含む溶液中、100℃に加熱し、これにより 5-および 7-クロロテトラヒドロキノリン-4-オン類の混合物を得た。5-クロロ類似体をクロマトグラフィーによって分離し、次いで温水酢酸中、ヨウ素と処理して 4-ヒドロキシ-5-クロロキノリンを得、これをハロゲン化して所望の中間生成物を得た [仏国特許第 1514280 号]。

他の 4-クロロ-5-置換キノリン類を、対応する 5-置換キノリンを N-オキシド体に変換し、塩素化し、次いで HPLC で得られた 4-クロロおよび 2-クロロ異性体の混合物を分離することによって製造した。

5-フルオロおよび 5-ブロモキノリン類は、同様の操作法によって製造することができる [J. A. C. S., 71 巻、1785(1949)]。次いで、得られたブロモキノリン類をリチウム化し、低温で

4-ヒドロキシキノリンが得られる。通常の塩素化を行えば、所望の中間生成物を得られる。

#### キナゾリン出発物質の製造法

キナゾリン出発物質も市販されているか、または開示された方法によって製造することができる。例えば、キナゾリン類は、市販されているアントラニル酸を出発物質として使用して製造することができる。1つの方法は、過剰のホルムアミドを使用して還流下に縮合することによって 4-ヒドロキシキナゾリンを組み立てることにより行う [エンディコット(M. Endicott)ら、J. Am. Chem. Soc., 1946, 68, 1299]。あるいは、ヒドロキシキナゾリンは、ジオキササン中、還流下に Gold の試薬を使用して製造することができる [ガプトン(J. Gupton)、コルレイア(Correia, K)、ヘルテル(Hertel, G)の Synthetic Communications, 1984, 14, 1013]。さらに、4-ヒドロキシキナゾリンを既述のようにハロゲン化する。

#### 実施例

以下の実施例は、既述の一般的方法によって実

際に製造した化合物に関するものである。各化合物に関して融点を記載している。実施例2、19、21、28、31、35、114および116に係る化合物に関する特徴的な製造法を、以下の表の後に記載している。

(以下余白)

第1表

## 4-(アリールオキシ)キノリン類

実施例 番号	化合物	融点 (°C)
1*	7-クロロ-4-[3-(トリフルオロメチル)フェノキシ]キノリン	96~97
2*	7-クロロ-4-(4-フルオロフェノキシ)キノリン	94
3*	7-クロロ-4-(4-クロロフェノキシ)キノリン	82
4	2-[(7-クロロ-4-キノリニル)オキシ]ベンゾニトリル	122~123
5*	7-クロロ-4-フェノキシキノリン	44~46
6*	7-クロロ-4-(4-フルオロフェノキシ)キノリン・1-オキシド	164~165
7	7-クロロ-4-(3-クロロフェノキシ)キノリン	99~101
8	4-(2-ブロモフェノキシ)-7-クロロキノリン	71~73
9	7-クロロ-4-(2,4-ジフルオロフェノキシ)キノリン	116~118

\*は、特許請求をしていない化合物

第1表(続き)

## 4-(アリールオキシ)キノリン類

実施例 番号	化合物	融点 (°C)
10	7-クロロ-4-(2,3,5,6-テトラフルオロフェノキシ)キノリン	121~123
11	4-(4-フルオロフェノキシ)-6-メチルキノリン	62~63
12	7-フルオロ-4-(4-フルオロフェノキシ)キノリン	76~77
13	7-クロロ-4-(3-ビリジニルオキシ)キノリン	105~107
14	7-クロロ-4-(2-クロロフェノキシ)キノリン	69~70
15	7-クロロ-4-(1-ナフチルオキシ)キノリン	73~76
16	7-クロロ-4-(2,6-ジフルオロフェノキシ)キノリン	134~136
17	4-(4-フルオロフェノキシ)-6-メトキシキノリン	100~103
18	5,7-ジクロロ-4-(4-フルオロフェノキシ)キノリン・1-オキシド	139~140

第1表(続き)

## 4-(アリールオキシ)キノリン類

実施例 番号	化合物	融点 (°C)
19	7-クロロ-4-(2-クロロ-4-フルオロフェノキシ)キノリン・1-オキシド	177~178
20	5,7-ジクロロ-4-(4-フルオロフェノキシ)キノリン	213~220
21	7-クロロ-4-(4-フロオロフェノキシ)キノリン・塩酸塩	221~224
22	8-ブロモ-4-(2-クロロフェノキシ)キノリン	68~71
23	7-クロロ-4-[2-(1-プロピル)フェノキシ]キノリン	油
24	4-(4-フルオロフェノキシ)-5,7-ジメチルキノリン	92~94
25	7-クロロ-4-(ペンタフルオロフェノキシ)キノリン	95
26	4-(4-フルオロフェノキシ)-8-メチルキノリン	油
27	7-クロロ-4-(3-クロロ-4-フルオロフェノキシ)キノリン	124~127

第 1 表 (続 き)

## 4-(アリールオキシ)キノリン類

実施例 番号	化合物	融点 (°C)
28	5,7-ジクロロ-4-(4-フルオロ フェノキシ)キノリン	82
29	7-クロロ-4-(4-フェノキシ フェノキシ)キノリン	54~55
30	7-クロロ-4-[4-( <u>1</u> -ブチル) フェノキシ]キノリン	144~145
31	8-クロロ-4-(2-クロロ フェノキシ)キノリン	56~58
32	8-クロロ-4-[2-(トリフルオロ メチル)フェノキシ]キノリン	64~66
33	4-(2-プロモフェノキシ)-8- クロロキノリン	70~72
34	8-クロロ-4-(2-フルオロ フェノキシ)キノリン	60~62
35	8-クロロ-4-(2-クロロ-4- フルオロフェノキシ)キノリン	99~101
36	5,7-ジクロロ-4-(2,4- ジフルオロフェノキシ)キノリン	110~111

第 1 表 (続 き)

## 4-(アリールオキシ)キノリン類

実施例 番号	化合物	融点 (°C)
37	5,7-ジクロロ-4-(2-ニトロ フェノキシ)キノリン	84~86
38	5,7-ジクロロ-4-[2-(トリ フルオロメチル)フェノキシ]キノリン	86~89
39	5,8-ジクロロ-4-(2,4- ジフルオロフェノキシ)キノリン	102~103
40	5,8-ジクロロ-4-(4-フルオロ フェノキシ)キノリン	114~115
41	6,7-ジクロロ-4-[2-(トリ フルオロメチル)フェノキシ]キノリン	146~148
42	4-(2-クロロ-4-フルオロ フェノキシ)-8-ニトロキノリン	126~128
43	8-クロロ-4-(4-フルオロ フェノキシ)-5-メチルキノリン	105~106
44	7-エトキシ-4-(4-フルオロ フェノキシ)キノリン	93~95
45	6-エトキシ-4-(4-フルオロ フェノキシ)キノリン	99~102

第 1 表 (続 き)

## 4-(アリールオキシ)キノリン類

実施例 番号	化合物	融点 (°C)
46	7-クロロ-4-[4-( <u>1</u> -プロピル) フェノキシ]キノリン	52~55
47	6-プロモ-8-クロロ-4-(4- フルオロフェノキシ)キノリン	136~138
48	6-プロモ-8-クロロ-4-(2- クロロ-4-フルオロフェノキシ) キノリン	130~132
49	8-クロロ-4-[4-( <u>1</u> -プロピル) フェノキシ]キノリン	101~103
50	7-エチル-4-(4-フルオロ フェノキシ)キノリン	油
51	7-クロロ-4-(3-フルオロ フェノキシ)キノリン	71~73
52	7-クロロ-4-(2-フルオロ フェノキシ)キノリン	72~73
53	7-クロロ-4-(4-メチル フェノキシ)キノリン	78~80
54	7-クロロ-4-(4-メトキシ フェノキシ)キノリン	88~90

第 1 表 (続 き)

## 4-(アリールオキシ)キノリン類

実施例 番号	化合物	融点 (°C)
55	7-クロロ-4-(2-メトキシ フェノキシ)キノリン	81~83
56	7-クロロ-4-(2-メチル フェノキシ)キノリン	48~50
57	7-クロロ-4-(3-ニトロ フェノキシ)キノリン	149~151
58	7-クロロ-4-(2-ニトロ フェノキシ)キノリン	113~115
59	7-クロロ-4-(4-ニトロ フェノキシ)キノリン	157~159
60	7-クロロ-4-[2-(トリフルオロ メチル)フェノキシ]キノリン	59~61
61	7-クロロ-4-[4-(トリフルオロ メチル)フェノキシ]キノリン	81~82
62	4-(2-プロモ-4-フルオロ フェノキシ)-7-クロロキノリン	100~102
63	8-クロロ-4-(2,4-ジクロロ フェノキシ)キノリン	165~167

第 1 表 (続 き)

## 4-(アリールオキシ)キノリン類

実施例 番号	化合物	融点 (°C)
64	8-クロロ-4-(2-シアノ フェノキシ)キノリン	119~121
65	8-クロロ-4-(2,6-ジクロロ- 4-フルオロフェノキシ)キノリン	161~162
66	7-ニトロ-4-(2-トリフルオロ メチルフェノキシ)キノリン	110~111
67	8-クロロ-4-(2-ヨード フェノキシ)キノリン	油
68	7-クロロ-4-(2,6-ジブromo- 4-フルオロフェノキシ)	128~130
69	4-(4-フルオロフェノキシ)キノリン	68~69
70	7-クロロ-4-[3-(1-ブチル) フェノキシ]キノリン	油
71	7-クロロ-4-[2-(1-ブチル) フェノキシ]キノリン	90~92
72	4-[(7-クロロ-4-キノリニル) オキシ]フェノール	211~213
73	2-[(7-クロロ-4-キノリニル) オキシ]フェノール	209~211

第 1 表 (続 き)

## 4-(アリールオキシ)キノリン類

実施例 番号	化合物	融点 (°C)
74	4-[(1,1'-ビフェニル)-2- イルオキシ]-7-クロロキノリン	油
75	7-クロロ-4-(2-クロロ-4- フルオロフェノキシ)キノリン	86~89
76	7-クロロ-4-(2-ヨード フェノキシ)キノリン	68~70
77	6-クロロ-4-(4-フルオロ フェノキシ)キノリン	98~100
78	8-フルオロ-4-(4-フルオロ フェノキシ)キノリン	85~87
79	4-(4-フルオロフェノキシ)- 5,7-ジメトキシキノリン	87~89
80	4-(4-フルオロフェノキシ)- 6-ニトロキノリン	176~178
81	4-(2-クロロフェノキシ)- 8-ニトロキノリン	115~117
82	4-(4-フルオロフェノキシ)- 5-ニトロキノリン	132~134

第 1 表 (続 き)

## 4-(アリールオキシ)キノリン類

実施例 番号	化合物	融点 (°C)
83	7-クロロ-4-(4-フルオロ-2- ニトロフェノキシ)キノリン	148~151
84	5-フルオロ-4-(4-フルオロ フェノキシ)キノリン	91~93
85	7-ブromo-4-(4-フルオロ フェノキシ)キノリン	87~89
86	7-クロロ-6-フルオロ-4- (4-フルオロフェノキシ)キノリン	143~145
87	5-クロロ-4-(4-フルオロ フェノキシ)-6-メチルキノリン	110~112
88	5-クロロ-6-フルオロ-4- (4-フルオロフェノキシ)キノリン	117~118
89	5-ブromo-4-(4-フルオロ フェノキシ)キノリン	72~74
90	7-ブromo-4-(2,4-ジフルオロ フェノキシ)キノリン	110~112
91	6-クロロ-4-(4-フルオロ フェノキシ)-8-キノリノール	117~120

第 1 表 (続 き)

## 4-(アリールオキシ)キノリン類

実施例 番号	化合物	融点 (°C)
92	5,6-ジクロロ-4-(4-フルオロ フェノキシ)キノリン	114~116
93	4-(4-フルオロフェノキシ)-6- メトキシ-8-ニトロキノリン	139~141
94	5,7-ジクロロ-4-(2-フルオロ フェノキシ)キノリン	99~101
95	5,7-ジクロロ-4-(2-クロロ フェノキシ)キノリン	78~79
96	5,7-ジクロロ-4-(2-シアノ フェノキシ)キノリン	88~90
97	5,7-ジクロロ-4-(2-クロロ- 4-フルオロフェノキシ)キノリン	83~85
98	8-クロロ-4-(2,4-ジフルオロ フェノキシ)キノリン	105~107
99	7,8-ジクロロ-4-(2-クロロ フェノキシ)キノリン	120~121
100	8-クロロ-4-(3-クロロ-2- ニトロフェノキシ)キノリン	86~88

第 1 表 (続 き)

## 4-(アリールオキシ)キノリン類

実施例 番号	化合物	融点 (°C)
101	4-(2-ブromo-4-フルオロ フェノキシ)-8-クロロキノリン	106~107
102	8-クロロ-4-(3-クロロ フェノキシ)キノリン	82~84
103	7-クロロ-4-[4-(トリフルオロ メチル)チオ]フェノキシ]キノリン	90~91
104	8-クロロ-4-[4-(トリフルオロ メチル)チオ]フェノキシ]キノリン	112~114
105	4-(4-フルオロフェノキシ)-7- (トリフルオロメトキシ)キノリン	87~88
106	4-(3-クロロ-4-フルオロ フェノキシ)-8-クロロキノリン	88~90
107	8-クロロ-4-(2-メチル フェノキシ)キノリン	85~87
108	8-クロロ-4-(2,6-ジクロロ フェノキシ)キノリン	156~159
109	8-クロロ-4-(2-メトキシ フェノキシ)キノリン	120~122

第 1 表 (続 き)

## 4-(アリールオキシ)キノリン類

実施例 番号	化合物	融点 (°C)
110	8-クロロ-4-(4-メトキシ フェノキシ)キノリン	119~121
111	5-クロロ-4-(4-フルオロ フェノキシ)キノリン	62~64
112	5,7-ジクロロ-6-フルオロ-4- (4-フルオロフェノキシ)キノリン	167~169
		(以下余白)

第 2 表

## 4-(ベンジル)キノリン類

実施例 番号	化合物	融点 (°C)
113	7-クロロ-4-[(4-フルオロ フェニル)メチル]キノリン	100~102
114	7-クロロ-4-[(4-フルオロ フェニル)-4-キノリンアセトニトリル	118~120
115	7-クロロ-4-[(4-クロロ フェニル)メチル]キノリン	98~101

第 3 表 (続 き)

## N-フェニル-4-キノリンアミン類

実施例 番号	化合物	融点 (°C)
119*	7-クロロ-N-(2-フルオロ フェニル)-4-キノリンアミン	178~179
120*	7-クロロ-N-(2,3,4-トリ フルオロフェニル)-4-キノリン アミン	214~216
121*	2-[(7-クロロ-4-キノリニル) アミノ]-6-フルオロベンゾニトリル	208~210
122*	8-フルオロ-N-(2-フルオロ フェニル)-4-キノリンアミン	158~159
123*	7-クロロ-N-(3,5-ジフルオロ フェニル)-4-キノリンアミン・ 一水和物	194~197
124*	7-クロロ-N-(4-フルオロ フェニル)-N-メチル-4- キノリンアミン	83~85
125*	8-クロロ-N-(2-クロロ フェニル)-4-キノリンアミン	147~149

\*は、特許請求をしていない化合物

第 3 表

## N-フェニル-4-キノリンアミン類

実施例 番号	化合物	融点 (°C)
116*	7-クロロ-N-(4-フルオロ フェニル)-4-キノリンアミン	214~216
117*	7-クロロ-N-(3-フルオロ フェニル)-4-キノリンアミン	203~208
118*	7-クロロ-N-(ベンゾフルオロ フェニル)-4-キノリンアミン	205~207

\*は、特許請求をしていない化合物

第 4 表

## 4-アリアルオキシシノリン類

実施例 番号	化合物	融点 (°C)
126	7-クロロ-4-(4-フルオロ フェノキシ)シノリン	144~145

第 5 表

## 4-(フェノキシ)キナゾリン類

実施例 番号	化合物	融点 (°C)
127	4-(2-クロロフェノキシ)- キナゾリン	106~108
128	4-(2,4-ジクロロフェノキシ)- キナゾリン	122.5~124
129	8-フルオロ-4-(4-フルオロ フェノキシ)キナゾリン	138~140
130	7-クロロ-4-(4-フルオロ フェノキシ)キナゾリン	121~122
131	4-{3-(1-ブチル)フェノキシ} キナゾリン	油

第 6 表

## 付加的な化合物

実施例 番号	化合物	融点 (°C)
132*	6-フルオロ-2-メチル-4-[2- ニトロ-4-(トリフルオロメチル) フェノキシ]キノリン	140
133*	7-クロロ-4-(4-クロロ-3,5- ジメチルフェノキシ)キノリン	102
134*	7-クロロ-4-(4-クロロ-3- メチルフェノキシ)キノリン	85
135*	5-クロロ-4-[2,6-ジニトロ- 4-(トリフルオロメチル)フェノキシ]- 2,8-ジメチルキノリン	189
136*	8-クロロ-2-メチル-4-[2- ニトロ-4-(トリフルオロメチル) フェノキシ]キノリン	184
137	7-クロロ-4-(3-メチルフェノキシ) キノリン	77~79
138	4-[(7-クロロ-4-キノリニル) オキシ]ベンゾニトリル	142~144
139	3-[(7-クロロ-4-キノリニル) オキシ]ベンゾニトリル	133~134

\*は、特許請求をしていない化合物

第 6 表(続き)

## 付加的な化合物

実施例 番号	化合物	融点 (°C)
140	4-(4-プロモフェノキシ)-7- クロロキノリン	82~84
141	7-クロロ-4-(4-ヨード フェノキシ)キノリン	110~113
142	4-(3-プロモフェノキシ)-7- クロロキノリン	89~91
143*	7-クロロ-N-フェニル-4- キノリンアミン	202~204
144*	N-フェニル-4-キノリンアミン	205~206
145	7-クロロ-4-(4-フルオロ フェノキシ)-6-メトキシキノリン	123~125
146	7-クロロ-4-(2-メチル-3- ピラゾリルオキシ)キノリン	181~183
147	8-クロロ-4-(2,4-ジクロロ- 6-フルオロフェノキシ)キノリン	90~92
148	8-クロロ-4-(2-エトキシ フェノキシ)キノリン	76~78

\*は、特許請求をしていない化合物

第 6 表(続き)

## 付加的な化合物

実施例 番号	化合物	融点 (°C)
149	8-クロロ-4-(4-フルオロ-2- メチルフェノキシ)キノリン	103~105
150	7-クロロ-4-(2-メチル-4- フルオロフェノキシ)キノリン	98~100
151	8-クロロ-4-(4-クロロ-2- フルオロフェノキシ)キノリン	142~144
152	7-クロロ-4-[4-[2-(4- ヒドロキシフェニル)エチル] フェノキシ]キノリン	204~206
153	3-クロロ-4-(4-フルオロ フェノキシ)キノリン	65
154	6-クロロ-4-(4-フルオロ フェノキシ)-2-メチルキノリン	188~190
155	4-(2-クロロフェノキシ)-6- フルオロ-2-メチルキノリン	94~96
156	4-(2,6-ジプロモ-4-ニトロ フェノキシ)-8-クロロキノリン	232~233
157	4-(4-プロモ-2-フルオロ フェノキシ)-8-クロロキノリン	122~125

第 6 表 (続き)  
付加的な化合物

実施例 番号	化合物	融点 (°C)
158	8-クロロ-4-(2,4-ジプロモ フェノキシ)キノリン	115~116
159	8-クロロ-4-(4-フルオロ-2- ニトロフェノキシ)キノリン	133~135
160	8-クロロ-4-(2,4,6-トリ クロフェノキシ)キノリン	153~155
161	7-クロロ-4-[(ペンタフルオロ フェニル)チオ]キノリン	130(77K)
162	14-[(7-クロロ-4-キノリニル) オキシ]フェニル(4-フルオロ フェニル)メタノン	89~91
163	7-クロロ-4-(2-ビリジニル オキシ)キノリン	170~171
164	4-{1-[4-[(7-クロロ-4- キノリニル)オキシ]フェニル]- 2,2-トリフルオロ-1- (トリフルオロメチル)エチル]フェノール	224~226
165	7-クロロ-4-[(4-フルオロ フェニル)チオ]キノリン	140~141
166	7-クロロ-4-(4-フルオロ フェニル)-2-メチルキノリン	141~142

第 6 表 (続き)  
付加的な化合物

実施例 番号	化合物	融点 (°C)
167	8-クロロ-4-(2-ニトロ フェノキシ)キノリン	142~144
168	4-[(4-フルオロフェニル)チオ] キノリン	92~94
169	5,7-ジクロロ-4-(3-プロモ フェノキシ)キノリン	120~121
170	5,8-ジクロロ-4-(2-ニトロ フェノキシ)キノリン	120~121
171	8-プロモ-4-(4-フルオロ フェノキシ)キノリン	122~123
172	4-(3-メトキシフェノキシ)キノリン	46~48
173	4-(3-メチルフェノキシ)キノリン	油
174	1-(4-フルオロフェノキシ)-8,9- ジヒドロ-7H-シクロペンタ[F]キノリン	53~54
175	4-(4-フルオロフェノキシ)-7,8- ジヒドロ-6H-シクロペンタ[G]キノリン	78~79
176	4-(4-フルオロフェノキシ)-7- [(トリフルオロメチル)チオ]キノリン	78~80

第 6 表 (続き)  
付加的な化合物

実施例 番号	化合物	融点 (°C)
177*	4-フェノキシ-6-ニトロキノリン	N/A
178	5,7-ジクロロ-4-(4-フルオロ フェノキシ)-6-メチルキノリン	110~112
179	4-(4-フルオロフェノキシ)-7- (メチルチオ)キノリン	87~89
180	7-クロロ-4-(2,4-ジニトロ フェノキシ)キノリン	181~183
181	4-(4-フルオロフェノキシ)-6- フルオロ-2-メチルキノリン	126~128
182	8-クロロ-4-(2,6-ジプロモ- 4-フルオロフェノキシ)キノリン	195~197
183	5-クロロ-2,8-ジメチル-4- (4-フルオロフェノキシ)キノリン	75~76
184	8-クロロ-4-(3-メチル フェノキシ)キノリン	46~48
185	4-(2-クロロ-4-フルオロ フェノキシ)キナゾリン	158~160

\*は、特許請求をしていない化合物

第 6 表 (続き)  
付加的な化合物

実施例 番号	化合物	融点 (°C)
186	4-(4-フルオロフェノキシ)-5- メトキシ-7-トリフルオロメチル キノリン	108~110
187*	4-(2-プロモフェニルアミノ)-8- クロロキノリン	147~149
188	7-クロロ-4-[2-(メチルチオ) フェノキシ]キノリン	107~108
189	7-クロロ-4-(4-エトキシ フェノキシ)キノリン	113~115
190	8-クロロ-4-(4-エトキシ フェノキシ)キノリン	94~96
191	5,7-ジクロロ-4-フェノキシ キノリン	97~99
192	8-クロロ-4-[(2-クロロ フェニル)チオ]キノリン	112~114
193	7-クロロ-4-(3-メトキシ フェノキシ)キノリン	69~70
194	8-クロロ-4-(4-ヨード フェノキシ)キノリン	114~116

\*は、特許請求をしていない化合物

第 6 表 (続き)

## 付加的な化合物

実施例 番号	化合物	融点 (°C)
195	4-(4-フルオロフェノキシ)-7- ニトロキノリン	159~161
196	8-クロロ-4-(4-クロロ-2- メチルフェノキシ)キノリン	143~145
197	4-(4-クロロ-3,5-ジメチル フェノキシ)-8-クロロキノリン	128~129
198	4-(4-クロロ-2-ニトロ フェノキシ)-8-クロロキノリン	149~150
199	7-クロロ-4-(3-ピリダジニル オキシ)キノリン	158~160
200	8-クロロ-4-(2-エチル フェノキシ)キノリン	油
201	7-クロロ-4-[(4-クロロ-1- ナフタレニル)オキシ]キノリン	120~122
202	8-クロロ-4-(4-フルオロ フェノキシ)キノリン	160~163
203	4-[(1,1'-ビフェニル)-4- イルオキシ]-7-クロロキノリン	139~141

第 6 表 (続き)

## 付加的な化合物

実施例 番号	化合物	融点 (°C)
204	3-[(7-クロロ-4-キノリニル) オキシ]フェノール	150~154
205	7-クロロ-4-(2-フェノキシ フェノキシ)キノリン	84~86
206	4-(4-フルオロフェノキシ)-8- (トリフルオロメチル)キノリン	101~102
207	6,8-ジフルオロ-4-(4-フルオロ フェノキシ)キノリン	118~119
208	7-クロロ-4-(1,3-ベンゾジ オキソラン-5-イルオキシ)キノリン	85~87
209	8-クロロ-4-(2-クロロ フェノキシ)キノリン	127~129
210	8-クロロ-4-(2-クロロ-4- フルオロフェノキシ)キノリン	172~173
211	4-(1,3-ベンゾジオキソラン- 5-イルオキシ)-8-クロロキノリン	120~122
212	8-クロロ-4-[2-(メチルチオ) フェノキシ]キノリン	67~69

第 6 表 (続き)

## 付加的な化合物

実施例 番号	化合物	融点 (°C)
213	8-クロロ-4-(4-メチル フェノキシ)キノリン	97~98
214*	8-クロロ-N-(2-クロロ-4- フルオロフェニル)-4-キノリン アミン	163~165
215	8-クロロ-4-(2,3-ジメチル フェノキシ)キノリン	118~120
216	8-クロロ-4-(3,4-ジメチル フェノキシ)キノリン	88~90
217	4-(2-ブロモフェノキシ)-8- クロロキノリン	115~116
218	8-クロロ-4-(2-メチル フェノキシ)キノリン	100~102
219	7-クロロ-4-[4-(トリフルオロ メトキシ)フェノキシ]キノリン	79~80
220	8-クロロ-4-[4-(トリフルオロ メトキシ)フェノキシ]キノリン	131~133

\*は、特許請求をしていない化合物

第 6 表 (続き)

## 付加的な化合物

実施例 番号	化合物	融点 (°C)
221	8-クロロ-4-(2,5-ジクロロ フェノキシ)キノリン	70~73
222	8-クロロ-4-(2,6-ジメチル フェノキシ)キノリン	125~127V
223	8-クロロ-4-(3,5-ジメチル フェノキシ)キノリン	85~87
224	8-クロロ-4-(2-クロロ-6- メチルフェノキシ)キノリン	154~156
225	8-クロロ-4-(2,5-ジメチル フェノキシ)キノリン	51~53
226	8-クロロ-4-[2-クロロ-5- (トリフルオロメチル)フェノキシ] キノリン	120~122
227	4-(2-クロロ-4-ニトロ フェノキシ)-8-クロロキノリン	179~181
228	8-クロロ-α-(2-クロロ フェニル)-4-キノリンアセトニトリル	135~137
229	6,8-ジクロロ-4-(4-フルオロ フェノキシ)キノリン	136~138

第 6 表(続き)  
付加的な化合物

実施例 番号	化合物	融点 (°C)
230*	4-フェノキシキノリン	油
231	6,8-ジクロロ-4-(2-クロロ フェノキシ)キノリン	98~100
232	4-(4-フルオロフェノキシ)-8- ニトロキノリン	128~130
233	4-(2-シアノフェノキシ)- 5,6,7-トリクロロキノリン	163~165
234	5,6,7-トリクロロ-4-(2- クロロ-4-フルオロフェノキシ) キノリン	182~184
235	4-(2,4-ジブromoフェノキシ)- 7-クロロキノリン	134~136
236	5,6,7-トリクロロ-4-(4- フルオロフェノキシ)キノリン	161~163
237	4-(4-ブromo-2-フルオロ フェノキシ)-7-クロロキノリン	129~131
238	7-クロロ-4-[トリシクロ (3,3,1,1-(3,7))-デカ- 2-イルオキシ]キノリン	136~138

第 6 表(続き)  
付加的な化合物

実施例 番号	化合物	融点 (°C)
239	8-クロロ-4-[[1-(3-クロロ フェニル)-1H-テトラゾール-5- イル]オキシ]キノリン	148~150
240	8-クロロ-4-(4-エチル フェノキシ)キノリン	70~72
241	4-[(1,1'-ビフェニル)-2- イルオキシ]キナゾリン	N/A
242	7-クロロ-4-(2,6-ジメチル フェノキシ)キノリン	54~56
243	7-クロロ-4-ピラゾール(オキシ) キノリン	190~192
244	8-フルオロ-4-(2-フェニル フェノキシ)キノリン	N/A
245	4-(2-クロロ-4,6-ジフルオロ フェノキシ)-8-クロロキノリン	99~101
246	7-クロロ-4-(4-フルオロ フェノキシ)-6-メチルキノリン	121~123
247	6,7-ジクロロ-4-(4-フルオロ フェノキシ)キノリン	134~136

第 6 表(続き)  
付加的な化合物

実施例 番号	化合物	融点 (°C)
248	7,8-ジクロロ-4-(4-フルオロ フェノキシ)キノリン	144~145
249	2-[(7,8-ジクロロ-4- キノリニル)オキシ]ベンゾニトリル	153~154
250	2-クロロ-4-(4-フルオロ フェノキシ)キノリン	142~144
251	7,8-ジクロロ-4-(2,4- ジフルオロフェノキシ)キノリン	153~154
252	7,8-ジクロロ-4-(2-フルオロ フェノキシ)キノリン	143~145
253*	2-メチル-4-フェノキシキノリン	71~72
254	8-クロロ-4-[(1-メチルシクロ ペンチル)オキシ]キノリン	82~83
255	5,6,7,8-テトラクロロ-4- (4-フルオロフェノキシ)キノリン	N/A
256	4-[(5,7-ジクロロ-4- キノリニル)オキシ]ベンゾニトリル	161~163
257	7-クロロ-4-(メチルチオ) キノリン	102~104

第 6 表(続き)  
付加的な化合物

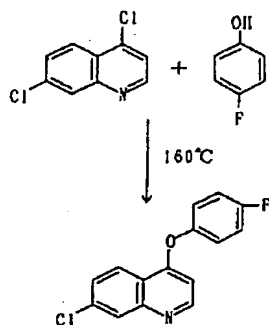
実施例 番号	化合物	融点 (°C)
258	3-ブromo-7-クロロ-4- (2,4-ジフルオロフェノキシ) キノリン	113~114
259	3-ブromo-7-クロロ-4- (4-フルオロフェノキシ)キノリン	96.5~98
260	3-ブromo-4-(2-クロロ-4- フルオロフェノキシ)-7- クロロキノリン	140~141
261	3-ブromo-4-(2-クロロ フェノキシ)-7-クロロキノリン	146~148
262	3-ブromo-4-(2-ブromo-4- フルオロフェノキシ)-7- クロロキノリン	152~154
263	7-クロロ-4-(メチルスルホニル) キノリン	164~166
264	8-クロロ-4-(メチルスルホニル) キノリン	98~100
265	3-ブromo-7-クロロ-4- (メチルスルホニル)キノリン	140~142

\*は、特許請求をしていない化合物

選択した実施例についての製造法に係る以下の詳細な説明は、他の実施例に係る化合物を製造する上で使用される手法の代表である。

#### 実施例2および21

7-クロロ-4-(4-フルオロフェノキシ)キノリン  
キノリンおよび7-クロロ-4-(4-フルオロフェノキシ)キノリン塩酸塩



4,7-ジクロロキノリン7.92g (0.04モル)、4-フルオロフェノール4.48g (0.04モル) およびキシレン24ml を含有したスラリーを攪拌し、還流温度まで加熱した。得られ

た生成物、7-クロロ-4-(4-フルオロフェノキシ)キノリン塩酸塩をプロパノール40ml から再結晶した：収量9.10g (73%)、融点220-224℃。

#### 実施例19

7-クロロ-4-(2-クロロ-4-フルオロフェノキシ)キノリン・1-オキシド

4-(2-クロロ-4-フルオロフェノキシ)-7-クロロキノリン5.0g (16.22mmol)、80% 3-クロロペルオキシ安息香酸4.20g (19.47mmol) および $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  50ml の混合物を0℃で6時間攪拌した。減圧にして $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ を除去し、得られた残渣を酢酸エチルに溶解し、塩基で洗浄した。減圧下に溶媒を得られた有機層から除去した後、白色固体を生成させた。これを酢酸エチルから再結晶した：収量3.04g (58%)、融点177-178℃。

#### 元素分析値

理論値：C, 55.58; H, 2.49; N, 4.32

た清んだオレンジ色の溶液を144℃で17時間還流させ、この時点に4-フルオロフェノール0.90g (0.008モル)を追加し、還流を続けた。この混合物を濃縮して褐色の固体とし、これを $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (50ml) および1N NaOH (50ml) の混液に溶解した。得られた有機層を1N NaOH 50ml で4回洗浄し、次いで $\text{Na}_2\text{SO}_4$ で乾燥し、濃縮して褐色の油 (9.8g) を得、次いでこれを結晶化した。得られた生成物、7-クロロ-4-(4-フルオロフェノキシ)キノリンをヘキサンから再結晶し、白色の結晶性固形物を得た：収量8.01g (73.2%)、融点91-92℃。

反応混合物を18時間還流させた後、その混合物を室温にまで冷却し、無水HClを1.5時間かけて加える以外は、同様の操作法によって、対応するアミン塩酸塩を製造した。次いで、得られた混合物を0℃に冷却し、2時間0℃を維持した。次いで、この混合物を濾過し、得られた生成物を減圧下に40℃で乾燥した。濾液を室温で48時

実測値：C, 55.67; H, 2.46; N, 4.43

#### 実施例28

5,7-ジクロロ-4-(4-フルオロフェノキシ)キノリン

4,5,7-トリクロロキノリン29.11g および4-フルオロフェノール16.84gの混合物を160℃に加熱した。約40分経過した後、融解した溶液が固化した。得られた固形物を酢酸エチルおよび2N NaOHに溶解した。得られた有機層を塩基で洗浄して過剰のフェノールを除去した後、乾燥した。減圧下に溶媒を除去し、得られた残渣をヘプタンから再結晶することによって精製し、標題生成物29.49gを得た：融点105-106℃。

#### 元素分析値

理論値：C, 58.47; H, 2.62; N, 4.55

実測値：C, 58.38; H, 2.52; N, 4.55

#### 実施例31

8-クロロ-4-(2-クロロフェノキシ)キノリン

4,8-ジクロロキノリン2.0gおよび2-クロロフェノール2.6gの混合物を160℃に加熱し、攪拌した。この反応の進行をTLCによってモニターした。4,8-ジクロロキノリンがすべて無くなった後、反応混合物を酢酸エチルで希釈し、塩基で洗浄して過剰のフェノールの殆どを除去した。洗浄後に残ったフェノールを除去するため、得られた生成物をHPLCで精製した。生成物を含有するフラクションをまとめ、減圧下に溶媒を除去した。得られた油状生成物を結晶化した：収量1.36g (46%)、融点56-58℃。

#### 元素分析値

理論値：C, 62.09; H, 3.13; N, 4.83

実測値：C, 62.14; H, 3.11; N, 5.04

#### 実施例35

#### 8-クロロ-4-(2-クロロ-4-フルオロフェノキシ)キノリン

4,8-ジクロロキノリン2.0gおよび2-クロロ-4-フルオロフェノール2.96gの混合

物を再度0℃に冷却し、固体のジクロロキノリン73.2g (370mmol)を増加量として加え、次いで得られた混合物を環境温度で一晩攪拌した。NH<sub>4</sub>Clでクエンチングし、後処理することで粗製の二置換アセトニトリルを得、これを、無水HClで飽和させたN-ブタノール500mlに溶解した。得られた酸性溶液を還流下に18時間加熱した。蒸留して溶媒の大部分を除去し、得られた残渣を溶媒で希釈し、10%NaOHで洗浄した。有機層を乾燥し、減圧下に溶媒を除去した。HPLCによって精製し、標題化合物67gを得た(収率：67%)。

#### 実施例116

#### 7-クロロ-N-(4-フルオロフェニル)-4-キノリンアミン

4,7-ジクロロキノリン2.0gに4-フルオロアニリン2.24gを入れ、得られた混合物を攪拌しながら160℃に加熱した。この温度で数分経過後、混合物は発煙し、融解物が固化した。得られた固形物の冷却を許容し、次いで酢酸エチ

ルを160℃に加熱し、攪拌した。この反応の進行をTLCによってモニターした。4,8-ジクロロキノリンがすべて無くなった後、生成物を塩基で洗浄してフェノールを除去し、次いでHPLCによって精製した。これにより、褐色の固形物を得、これをヘプタン中で再結晶し、黄色の結晶として標題化合物1.54gを得た：収率49%、融点99-101℃。

#### 元素分析値

理論値：C, 58.47; H, 2.62; N, 4.55

実測値：C, 58.39; H, 2.85; N, 4.49

#### 実施例114

#### 7-クロロ-α-(4-フルオロフェニル)メチルキノリン

4-フルオロフェニルアセトニトリル100g (740mmol)のベンゼン200ml溶液を、冷却したナトリウム・アミド40g (945mmol)のベンゼン600mlスラリー(0℃)に加えた。この添加が終了した後、得られた溶液を環境温度にまで暖め、1.5時間攪拌した。この反応混合

物に溶解し、洗浄してアニリンを除去した。有機層をMgSO<sub>4</sub>で乾燥し、次いで減圧下に溶媒を除去した。得られた残渣をヘプタン中で再結晶し、7-クロロ-N-(4-フルオロフェニル)-4-キノリンアミン1.27gを得た：融点214-16℃(収率46.1%)。

#### 元素分析値

理論値：C, 66.07; H, 3.70; N, 10.27

実測値：C, 66.34; H, 3.83; N, 10.56

#### 有用性

式(1)で示される化合物が、菌類、特に植物病原体を防除することが見いだされている。植物菌類疾患を処置するのに使用する場合は、本化合物を、疾患を阻害し、かつ植物学的に許容できる量で植物に適用する。ここに、本明細書で使用する「疾患を阻害し、かつ植物学的に許容できる量」なる用語は、防除することが望ましい植物疾患因子を殺し、あるいは阻害する本発明の化合物の量であるが、他方植物に対しては有意な毒性を示さない量を意味する。この量は、一般に、約1~1

000ppmであり、10～500ppmが好ましい。  
必要となる正確な化合物濃度は、防除すべき菌類  
疾患、使用する製剤のタイプ、適用方法、個々の  
植物種、気候状態などによって種々変動するもの  
である。本発明の化合物は、貯蔵穀実および他の  
非-植物生息地を菌類感染から保護するのに使用  
することができる。

#### 温室試験

本発明の化合物に係る殺真菌性の機能を調査す  
るために、研究所内で以下の実験を行った。

#### 試験1

植物疾患を惹起する種々の異なる生物に対する  
本発明化合物の機能を評価するため、本スクリー  
ン実験を行った。

本発明化合物50mgを溶媒1.25mlに溶解  
し、被検化合物を適用するための製剤を調製した。  
この溶媒は、「トウィーン20(Tween20)」(ポ  
リオキシエチレン(20)ソルビタンモノラウリ  
ン酸塩界面活性剤)50mlをアセトン475ml  
およびエタノール475mlと混合することによっ

て調製した。この溶媒/化合物の溶液を脱イオン  
水125mlで希釈した。得られた製剤は、被検  
化学物質を400ppm含有していた。この溶媒-  
界面活性剤混合物で連続希釈して低濃度の製剤を  
得た。

製剤化した被検化合物を葉面スプレーによって  
散布した。使用した植物病原体およびそれに対応  
する植物は、下記に記載のものである。

(以下余白)

病原体	以下の表中の表示	宿主
<i>Erysiphe graminis tritici</i> [ウドンコ病(powdory mildew)]	POWD MDEW	コムギ
<i>Pyricularia oryzae</i> [イモチ病(rice blast)]	RICE BLAS	イネ
<i>Puccinia recondita tritici</i> [赤サビ病(leaf rust)]	LEAF RUST	コムギ
<i>Botrytis cinerea</i> [灰色カビ病(gray mold)]	GRAY MOLD	ブドウ液果
<i>Pseudoperonospora cubensis</i> [べと病(downy mildew)]	DOWN MDEW	カボチャ
<i>Cercospora boticola</i> [斑点病(leaf spot)]	LEAF SPOT	テンサイ
<i>Venturia inaequalis</i> [リンゴ赤カビ病(apple scab)]	APPL SCAB	リンゴ苗木
<i>Septoria tritici</i> [葉汚斑病(leaf blotch)]	LEAF BLOT	コムギ

製剤化した本方法に係る化合物を、宿主植物の  
すべての葉(または切断液果)の表面に、流出す  
るまでスプレーした。各宿主植物の1つの鉢植え  
を換気フード中の一段高くした回転台座の上に置  
いた。被検溶液をすべての葉の表面にスプレーし

た。すべての処置物を乾燥させ、植物に適正な病  
原体を2-4時間接種した。

被検化合物の疾患防除能力を以下の基準で評価  
した:

0 = 種生物に対して試験せず  
- = 400ppmで0-19%の防除率  
+ = 400ppmで20-89%の防除率  
++ = 400ppmで90-100%の防除率  
+++ = 100ppmで90-100%の防除率  
得られた結果を以下の第7表に示す。

(以下余白)

第 7 表

化合物名 (実施例 番号)	POWD MDEW	RICE BLAS	LEAF RUST	GRAY HOLD	DOWN MDEW	LEAF SPOT	APPL SCAB	LEAF BLOT
1	+	-	-	-	-	-	-	+
2	+++	-	-	-	+	0	-	+
3	++	-	-	-	+	0	-	+
4	+++	-	-	-	-	-	-	-
5	+++	+	+	-	+	+	-	+
6	+++	-	+	-	+	+	-	+
7	++	-	-	-	+	-	-	+
8	+++	-	-	-	+	-	-	+
9	+++	-	-	-	+	-	-	+
10	+	-	+	-	+	-	-	+
11	+	+	++	-	++	-	+	+
12	+	-	+	-	++	-	-	+
13	+	-	++	-	+	-	+	-
14	+++	-	-	-	-	-	-	-
15	++	+	-	-	++	+	-	-
16	++	+	-	-	+	-	-	-
17	+++	+	++	-	+	-	-	-
18	+++	+	-	-	+	+	-	+
19	+++	-	-	-	++	-	-	+
20	+++	-	-	-	+	0	0	0
21	+++	-	-	-	-	0	0	0
22	+++	++	-	++	++	0	0	0
23	++	++	-	+	+	0	0	0
24	+++	++	++	+	-	0	0	0
25	+	-	+	-	+	-	-	-
26	+	-	+	-	+	-	-	-
27	+	-	-	-	0	0	0	0
28	+++	-	+	-	+	-	-	-
29	+++	+	+	-	+	-	-	-
30	+	++	+	++	++	0	0	0
31	+	++	+	++	++	+	++	+
32	+	+	-	+	+	0	+	+
33	+	+	-	++	+	+	+	+
34	+	-	-	++	+	0	0	0
35	+	-	+	++	+	++	++	+
36	+++	-	-	-	0	0	0	0
37	+	+	-	-	++	0	0	0

第 7 表 (続 き)

化合物名 (実施例 番号)	POWD MDEW	RICE BLAS	LEAF RUST	GRAY HOLD	DOWN MDEW	LEAF SPOT	APPL SCAB	LEAF BLOT
38	++	+	-	-	-	0	0	0
39	+++	+	-	-	-	-	-	-
40	++	+	-	-	-	-	-	-
41	++	-	-	-	-	0	0	0
42	+	-	-	+	-	0	0	0
43	++	-	-	-	-	0	0	0
44	+	+	+	-	-	0	0	0
45	+	-	-	-	+	0	0	0
46	+	-	-	-	-	0	0	0
47	+	-	-	-	+	0	0	0
48	++	-	-	-	-	0	0	0
49	+	-	-	+	-	0	0	0
50	++	-	++	-	++	0	0	0
51	+++	+	-	-	-	+	-	+
52	+++	+	-	-	-	+	-	+
53	+	-	-	-	-	0	0	0
54	++	-	+	-	+	-	+	-
55	+	+	+	-	++	-	-	-
56	+	+	-	-	-	-	-	-
57	+	-	-	-	-	-	-	+
58	++	-	-	-	-	-	-	+
59	+++	+	-	-	-	-	-	-
60	+++	+	-	-	-	-	-	-
61	+	-	-	-	+	0	0	0
62	+++	+	+	-	-	0	0	0
63	+	-	-	-	-	0	0	0
64	+	+	-	-	+	0	0	0
65	+	-	-	+	+	0	0	0
66	++	-	-	-	+	0	0	0
67	++	++	+	++	+	0	0	0
68	+	-	++	++	+	0	0	0
69	+	+	+	-	+	-	-	+
70	++	+	+	-	+	-	-	+
71	++	+	+	-	+	0	0	0
72	+	-	+	-	+	0	0	0
73	+	-	-	-	+	0	0	0
74	+	+	-	-	+	-	-	+
75	++	-	-	-	-	-	-	+

第 7 表 (続 き)

化合物名 (実施例 番号)	POWD MDEW	RICE BLAS	LEAF RUST	GRAY HOLD	DOWN MDEW	LEAF SPOT	APPL SCAB	LEAF BLOT
76	+++	-	+	-	-	-	-	+
77	++	-	+	+	++	-	+	+
78	-	+	+	+	+	0	0	0
79	-	++	+	-	+	0	0	0
80	+	-	-	-	-	0	0	0
81	+	+	-	+	-	0	0	0
82	+++	-	+	-	-	0	0	0
83	++	-	-	-	-	0	0	0
84	+	+	++	-	++	0	0	0
85	+++	+	+	-	-	0	0	0
86	+++	-	+	-	-	0	0	0
87	+	-	+	-	-	0	0	0
88	++	+	+++	-	-	0	0	0
89	+++	+	+++	-	-	0	0	0
90	+++	++	++	+	++	0	0	0
91	+++	+++	++	+	++	0	0	0
92	+	-	++	-	-	0	0	0
93	+	-	-	-	-	0	0	0
94	+	-	-	-	-	0	0	+
95	+++	-	-	-	+	-	-	+
96	+	+	-	-	+	-	-	+
97	++	+	-	++	+	0	0	0
98	++	+	-	++	+	0	0	0
99	+	-	+	+	+	0	0	0
100	+	++	+	++	+	0	0	0
101	+	+	+	++	+	0	0	0
102	+	-	+	+	-	0	0	0
103	++	-	-	-	-	0	0	0
104	+	-	-	+	-	0	0	0
105	+	-	-	-	+	0	0	0
106	-	+	+	++	++	0	0	0
107	++	++	-	++	++	0	0	0
108	+	+	-	+	-	0	0	0
109	+	+	-	+	-	0	0	0
110	-	-	++	++	-	0	0	0
111	++	+	++	-	-	0	0	0
112	+++	-	-	-	-	0	0	+
113	+++	-	-	-	-	-	-	+

第 7 表 (続 き)

化合物名 (実施例 番号)	POWD MDEW	RICE BLAS	LEAF RUST	GRAY HOLD	DOWN MDEW	LEAF SPOT	APPL SCAB	LEAF BLOT
114	++	-	-	-	+	+	-	-
115	++	-	-	-	+	0	0	0
116	-	-	+	-	+	0	0	0
117	-	-	+	-	+	0	0	0
118	-	-	+	-	++	++	-	+
119	+	+	-	-	++	+	-	-
120	-	-	+	-	-	0	0	0
121	+	+	+	-	++	0	0	0
122	-	+	-	-	++	-	-	-
123	+	-	-	-	-	0	0	0
124	++	+	+	-	+	+	-	+
125	+	+	-	-	+	0	0	0
126	+++	-	+	-	+	+	-	-
127	-	-	-	-	+	0	0	0
128	-	-	-	-	-	0	0	0
129	-	-	++	-	-	0	0	0
130	+	-	-	-	-	-	-	+
131	+	-	-	+	+	+	-	+
132	+	-	-	-	-	0	0	0
133	+	-	-	-	-	0	0	0
134	++	-	-	-	-	-	-	-
135	-	-	+	-	-	-	-	-
136	-	-	+	-	-	0	0	0
137	++	-	+	-	-	0	0	0
138	-	-	-	-	-	0	0	0
139	+	-	-	-	+	0	0	0
140	+	-	-	-	-	0	0	0
141	-	-	-	-	-	0	0	0
142	-	-	+	-	-	0	0	0
143	-	-	+	-	++	+	-	-
144	-	-	-	-	-	0	0	0
145	-	0	-	-	+	0	0	0
146	+	+	+	-	+	0	0	0
147	++	+	-	++	+	0	0	0
148	+	+	-	-	+	0	0	0
149	++	-	-	++	-	0	0	0
150	+++	-	-	++	-	0	0	0
151	-	-	-	++	-	0	0	0

第 7 表 (続 き)

化合物名 (実施例 番号)	POWD MDEW	RICE BLAS	LEAF RUST	GRAY MOLD	DOWN MDEW	LEAF SPOT	APPL SCAB	LEAF BLOT
152	-	-	-	-	-	0	0	0
153	-	+	-	-	+	0	0	0
154	-	+	-	-	-	0	0	0
155	++	+	+	-	+	0	0	0
156	-	-	-	-	-	0	0	0
157	+	+	-	++	+	0	0	0
158	-	-	-	-	-	0	0	0
159	-	+	-	+	+	0	0	0
160	-	-	-	-	-	0	0	0
161	+	-	-	-	+	0	0	0
162	-	-	-	-	-	0	0	0
163	+	-	-	-	-	0	0	0
164	-	-	+	-	-	0	0	0
165	+	-	-	-	-	0	0	0
166	+	-	-	-	-	0	0	0
167	-	-	-	-	-	0	0	0
168	+	-	+	-	-	0	0	0
169	+	-	-	-	-	0	0	0
170	+	-	-	-	-	0	0	0
171	-	-	-	-	-	0	0	0
172	++	+	++	-	+	0	0	0
173	+	+	+	-	+	0	0	0
174	++	+	++	-	++	0	0	0
175	+	+	++	-	+	0	0	0
176	-	-	-	-	-	0	0	0
177	-	-	-	-	-	0	0	0
178	-	-	-	-	-	0	0	0
179	-	-	-	-	++	0	0	0
180	+	-	-	-	-	0	0	0
181	-	+	-	-	-	0	0	0
182	-	-	-	-	-	0	0	0
183	-	-	-	-	+	0	0	0
184	++	-	-	++	-	0	0	0
185	-	-	-	-	-	0	0	0
186	++	+	-	-	+	0	0	0
187	-	+	-	-	++	0	0	0
188	+	-	-	-	-	0	0	0
189	+	+	+	-	-	0	0	0

第 7 表 (続 き)

化合物名 (実施例 番号)	POWD MDEW	RICE BLAS	LEAF RUST	GRAY MOLD	DOWN MDEW	LEAF SPOT	APPL SCAB	LEAF BLOT
190	-	-	-	-	-	0	0	0
191	+++	-	+	-	-	0	0	0
192	+	-	-	-	-	0	0	0
193	+	-	+	-	+	0	0	0
194	-	-	-	-	-	0	0	0
195	-	-	-	-	-	0	0	0
196	-	-	-	++	-	0	0	0
197	-	-	-	-	-	0	0	0
198	+	+	+	-	+	0	0	0
199	+	+	+	-	-	0	0	0
200	+++	+	-	++	++	0	0	0
201	-	-	-	-	-	0	0	0
202	-	-	-	-	-	0	0	0
203	+	-	-	-	-	0	0	0
204	-	-	-	-	-	0	0	0
205	+	-	-	-	-	0	0	0
206	-	-	-	-	-	0	0	0
207	-	-	-	-	-	0	0	0
208	++	-	+	-	-	0	0	0
209	+	-	+	++	-	0	0	0
210	-	-	-	++	-	0	0	0
211	-	-	+	-	-	0	0	0
212	-	-	-	+	-	0	0	0
213	+	+	-	+	-	0	0	0
214	-	-	-	-	++	0	0	0
215	+	+	-	++	-	0	0	0
216	-	-	-	+	-	0	0	0
217	+	-	-	++	-	0	0	0
218	+++	-	-	++	-	0	0	0
219	++	-	-	-	-	0	0	0
220	-	-	-	-	-	0	0	0
221	-	+	-	++	++	0	0	0
222	++	-	-	-	+	0	0	0
223	-	-	-	+	-	0	0	0
224	+	-	-	+	-	0	0	0
225	++	+	+	+	++	0	0	0
226	-	-	-	-	+	0	0	0
227	-	-	-	-	-	0	0	0

第 7 表 (続 き)

化合物名 (実施例 番号)	POWD MDEW	RICE BLAS	LEAF RUST	GRAY MOLD	DOWN MDEW	LEAF SPOT	APPL SCAB	LEAF BLOT
228	-	-	-	-	-	0	0	0
229	+	-	-	-	-	0	0	0
230	+	+	+	-	++	0	0	0
231	-	+	-	-	-	0	0	0
232	-	-	-	-	-	0	0	0
233	-	-	-	-	-	0	0	0
234	+	-	-	-	-	0	0	0
235	+	-	-	-	-	0	0	0
236	-	-	-	-	-	0	0	0
237	+	-	-	-	-	0	0	0
238	+	-	-	-	-	0	0	0
239	+	-	-	-	-	0	0	0
240	++	+	+	+	-	0	0	0
241	+	+++	+	-	+	0	0	0
242	++	++	+	-	+	0	0	0
243	+	-	-	-	+	0	0	0
244	++	-	+	+	++	0	0	0
245	+++	++	-	+++	-	0	0	0
246	+	-	-	-	-	0	0	0
247	-	-	-	-	-	0	0	0
248	-	-	-	-	-	0	0	0
249	-	-	-	-	-	0	0	0
250	-	-	-	-	-	0	0	0
251	-	-	-	-	-	0	0	0
252	-	-	-	-	-	0	0	0
253	+	+	+	-	+	+	+	-
254	+	++	+	-	++	0	0	0
255	-	-	-	-	-	0	0	0
256	-	-	-	-	-	0	0	0
257	+	-	-	-	++	0	0	0
258	-	-	-	-	-	0	0	0
259	+	-	-	-	-	0	0	0
260	-	-	-	-	-	0	0	0
261	-	-	-	-	-	0	0	0
262	-	-	+	0	-	0	0	0
263	-	+	+	-	+	0	0	0
264	-	-	+	-	+	0	0	0
265	-	-	-	-	+	0	0	0

## 植物病原体試験の追加

温室に於いて、選択した化合物を各種の病原体に対してさらに試験した。試験1のように、化合物を製剤化し、葉面スプレーを行った。第7表に於ける基準を使用して以下の8-10表に、得られた結果を示す。

これらの表に於いては下記の略語を使用している：

PMW = コムギうどんこ病

PMB = オオムギうどんこ病

PMG = ブドウうどんこ病

PMC = キュウリうどんこ病

PMA = リンゴうどんこ病

BG = ブドウボトリティス

BT = トマトボトリティス

BB = マメボトリティス

DMG = ブドウべと病

LRW = コムギ赤サビ病

LS = コムギ斑点病

LB = コムギ汚斑病

AS = リンゴ赤カビ病

TB = トマト焼枯れ病

PCH = *Pseudocercospora herpotrichoides*

第 8 表

化合物名 (実施例 番号)	PMW	PMB	PMG	PMC	PMA
1	0	0	0	0	+++
2	+++	++	+++	+++	+++
4	+++	0	0	0	0
6	++	0	0	0	0
8	+++	0	0	0	0
9	+++	0	0	0	0
12	-	0	0	0	0
14	+++	0	0	0	++
16	++	0	0	0	0
17	+++	0	0	0	0
18	+++	0	0	0	0
20	+++	0	0	0	0
21	+++	0	0	0	0
24	+++	0	0	0	0
28	+++	+++	0	++	+++
35	++	0	0	0	0
36	+++	0	0	0	0
52	+++	0	0	0	0
58	+++	0	0	0	++
60	+++	+	0	+	++
62	+++	0	0	0	0
75	+++	0	0	0	0
77	-	0	0	0	0
82	+++	0	0	0	0
85	+++	0	0	0	0
86	+++	0	0	0	0
88	++	0	0	0	0
89	+++	0	0	0	0
90	+++	0	0	0	0
91	++	0	0	0	0
113	+++	0	0	0	0
126	+++	0	0	0	0
130	+	0	0	0	0
150	++	0	0	0	0
166	-	0	0	0	0
191	+++	0	0	0	0
218	-	0	0	0	0
230	++	0	0	0	0
245	+	0	0	0	0
255	-	0	0	0	0

第 9 表

化合物名 (実施例 番号)	BG	BT	BB	DMG	LRW
2	0	0	0	+	+
28	0	0	0	0	+
31	+++	++	+	++	0
32	0	-	0	0	0
33	-	++	0	0	0
34	0	++	0	0	0
35	+++	+++	0	0	0
58	0	0	0	0	-
60	0	0	0	0	0
78	0	0	0	++	+++
91	0	0	0	0	0
98	0	+++	0	+++	0
118	0	0	0	++	0
119	0	0	0	++	0
157	0	+	0	0	0
167	0	-	0	0	0
184	0	+	0	0	0
209	++	0	0	0	0
210	++	+	0	0	0
245	0	++	0	0	0

第 10 表

化合物名 (実施例 番号)	LS	LB	AS	TB	PCH
2	0	+	0	0	0
6	+	0	0	0	0
28	0	0	0	0	+
35	+	0	+++	+	0
91	0	0	0	++	0
113	0	0	0	+	++
118	0	0	0	+	0
119	0	0	0	++	0

## 配合製剤

菌類の疾患病原体は、殺真菌性物質に対して耐性を現すことが知られている。株がある殺真菌性物質に対して耐性を現した場合、所望の成績を得るためには殺真菌性物質の量をどんどん増やす必要がある。新規な殺真菌性物質に対する耐性の発現を遅らせるためには、他の殺真菌性物質を併用して新規な殺真菌性物質を使用することが望ましい。配合製剤を使用することによって、製剤の活性スペクトラムを調節することができる。

従って、本発明は、別の目的としてさらに、少なくとも1%重量の式(1)で示される化合物を、2つ目の殺真菌性物質と共に含有してなる殺真菌性配合製剤を提供する。

2つ目の殺真菌性物質として選択できる考えられる殺真菌性物質のクラスとしては、下記のものが挙げられる：

1) N-置換アゾール類、例えばプロピコナゾール(propiconazole)、トリアデメフォン(triademefon)、フルシラゾール(flusilazol)、ジニコナ

ゾール(diniconazole)、エナルトリアノール(eth yltrianol)、ミクロブタニル(myclobutanil)、およびプロクロラツ(prochloraz)、

2) ビリミジン類、例えばフェナリモール(fen arimol)、およびニューアリモール(nuarimol)、

3) モルホリン類、例えばフェンプロピモルフ(fenpropimorph)、およびトリデモルフ(tridemorph)、

4) ビベラジン類、例えばトリフォリン(triforine)、ならびに

5) ビリジン類、例えばピリフェノックス(pyr ifenox)。

これら5つのタイプの殺真菌性物質はすべてステロールの生合成を阻害することによって作用するものである。さらに、他の作用機序を有する可能な殺真菌性物質のクラスには、下記のものがある：

6) ジチオカルバメート類、例えばマネブ(man ab)およびマンコゼブ(mancozeb)、

7) フタルイミド類、例えばカブタフォル(c

aplafol)、

8) イソフタロニトライト類、例えばクロロタロニル(chlorothalonil)、

9) ジカルボキサミド類、例えばイプロジオン(iprodione)、

10) ベンゾイミダゾール類、例えばベノマイル(benomyl)およびカルベンダジム(carbendazim)、

11) 2-アミノピリミジン類、例えばエチリモール(elhirimol)、

12) カルボキサミド類、例えばカルボキシン(carboxin)、ならびに

13) ジニトロフェノール類、例えばジノカップ(dinocap)。

本発明の殺真菌性物質配合製剤は、式(1)で示される化合物を少なくとも1%、通常は20~80%、より普通は50~75%(重量%)含有している。

本発明の範囲内に包含されるある種の組合わせが、多くの菌類病原体に対して相乗効果を発揮することが見いだされた。ウドンコ病およびサビ病

に対する相乗効果は、温室試験だけでなく農場条件下に於いても認められた。

より詳細には、相乗効果は、2つ目の殺真菌性物質成分がニュアリモール、ベノマイル、クロロタロニル、プロクロラップ(prochloraz)、プロビコナゾール、トリアデメフォン、またはトリデモルフである特定の組合わせに関して認められた。実施例2、14、28、35および60に係る化合物をこのような組合わせに関して試験した。一般に、適当な条件下に於いて、式(1)で示される化合物を、C-14脱メチル化を阻害するタイプのステロール阻害性殺真菌物質と共に含有する組合わせによって、相乗効果が期待できると考えられる。もっとも、以下の表から明らかであるが、相乗効果は他のクラスの殺真菌物質によっても認められた。

ある組成物が相乗効果を示すとみなされる場合は、本明細書では、組成物の試験で観察された疾患の防除率(%)が以下の等式によって予想される値よりも優れている場合をいう：

$$E = X + Y - \frac{XY}{100}$$

[式中、Xは、成分Aを適用量(rate)pで適用する試験で観察された防除率(%)であり、Yは、成分Bを適用量qで適用する試験で観察された防除率(%)であり、Eは、適用量p+qで適用するA+B製剤に関する防除率の期待される値(%)である]。この試験は、コルベイ(S.R. Colby)の除草剤の相乗反応およびアンタゴニスト反応の計算(Calculating Synergistic and Antagonistic Responses of Herbicide Combinations)、Weeds、15巻、20-22(1967)による論説に基づくものである。この試験は、成分Aおよび成分Bがそれぞれ独立して疾患生物の50%を殺すと仮定した場合、これらを一緒に使用すると、疾患生物の50%をAが殺した後に、同様に作用すると期待できるBが残りの生物の50%を殺し、従って、例えば全体で75%の防除率となることを期待することができる、という理論に基づいて行われる。

ある種の殺真菌性組成物は、特定の条件下では相乗効果を示すことができるが、その他の条件下ではできない。相乗効果を示すか、示さないかを決める重要な因子には、例えば適用量(適用割合)(application rate)、適用のタイミング、および組成物の1成分に対する疾患生物の遺伝的耐性などがある。1つの成分単独で生物の完全防除に近い防除が得られるであろう量で適用するような適用割合で、ある組成物の配合を行った場合、改良の余地は殆どなく、かかる組合わせ(配合)の相乗効果の可能性は分からないであろう。タイミングに関しては、殺真菌性物質の適用を菌類疾患生物が十分に定着する前に行った場合、その生物は比較的感受性が大きく、従って相乗効果の可能性を有することを明らかにできる機会は、疾患生物が十分に定着した場合よりも少なくなるであろう。他方、疾患生物が配合製剤の1成分に対して遺伝学的に耐性である場合、その1成分の適用量では特定の生物の防除が殆どできないので、従ってその配合製剤がその生物に対する相乗効果を有する

ことを明らかにできる機会は、同様の適用割合を非一耐性の疾患生物に対して使用した場合よりも大きいであろう。

#### ダニ/昆虫スクリーニング

実施例1-265に係る化合物を、以下のダニ/昆虫スクリーニングによって殺ダニ活性および殺昆虫活性に関して試験した。

被検化合物をそれぞれ、トキシムルR (Toximul R) [スルホン酸塩/非イオン性界面活性剤混合物] 23 g および Toximul S [スルホン酸塩/非イオン性界面活性剤混合物] 13 g を1リットル当たり含有するアセトン/アルコール (50:50) 混液に溶解し、製剤化した。次いで、これらの混合物を水に希釈し、指示した濃縮物を得た。

ナミハダニ (twospotted spider mites) [*Tetranychus urticae* Koch] およびメロンアリアキ (melon aphids) [*Aphis gossypii* Glover] をカボチャ子葉に導入し、二葉の表面に定着させた。同じ処理ポットの他の植物は寄生されない状態に

おいた。次いで、デビルバイス噴霧スプレー (Devilbiss atomizing sprayer) を用いて 10 psi で葉に被検溶液 5 ml をスプレーした。流れ落ちるまで葉の両表面に広げ、次いで1時間乾燥させた。次に、2つの寄生されていない葉を切除し、南部アワヨトウの幼虫 (southern armyworm) [*Spodoptera eridania* Cramer] を入れたベトリ皿中に置いた。

水道水 2 ml、前もって浸漬したトウモロコシ種子、および乾燥砂状土を1オンスのプラスチック製容器に加え、ハシムドキ科甲虫 (Southern corn rootworm) [*Diabrotica undecimnotata* Howard] Barber] に対する活性を評価した。この土を、被検化合物を前もって測定した濃度で含有する被検溶液 1 ml で処理した。6~12時間乾燥した後、5匹の2-3令 corn rootworm の幼虫を、個々のカップ容器に入れ、次いで栓をして 23℃を保持した。

標準的な暴露期間が経過した後、致死率 (%) および植物毒性を評価した。被検化合物に係る第

11表に示す結果により、本発明の化合物が活性を示すことを見いだした。残りの化合物は活性を示さなかった。第11表では、以下の略語を使用している。

CRWはcorn rootwormを意味する。

SAWはSouthern armywormを意味する。

SMはtwospotted spider mitesを意味する。

MAはmelon aphidsを意味する。

(以下余白)

第 11 表

化合物名 (実施例 番号)	CRW		SAW SM, MA		SM		MA	
	率 (PPM)	結果 (%)	率 (PPM)	結果 (%)	率 (%)	結果 (%)	率 (%)	結果 (%)
2	12.00	0	200	0	0	0	10	0
12	24.00	0	400	0	90	0	0	0
	12.00	0	200	0	40	0	0	0
21	24.00	0	400	0	40	50	0	0
48	24.00	0	400	0	70	60	0	0
83	24.00	0	400	0	0	80	0	0
	12.00	0	200	0	0	0	0	0
94	24.00	100	400	0	0	0	0	0
	12.00	0	200	0	0	0	0	0
108	24.00	100	400	0	0	0	0	0
	12.00	0	200	0	0	0	0	0
122	12.00	100	200	0	0	0	0	0
	12.00	100	200	100	0	0	0	0
155	24.00	100	400	0	0	0	0	0
	12.00	0	200	0	0	80	0	0
160	24.00	100	400	0	90	90	0	0
	12.00	100	200	0	0	0	0	0
168	12.00	0	200	0	30	0	0	0
172	24.00	0	400	0	80	80	0	0
181	24.00	0	400	100	0	0	0	0
	12.00	60	200	0	0	0	0	0
197	24.00	0	400	80	0	0	0	0
	12.00	0	200	0	0	0	0	0
208	24.00	0	400	0	0	0	0	0
	12.00	0	200	0	0	80	0	0
224	24.00	80	400	0	0	0	0	0
	12.00	0	200	0	0	0	0	0
254	24.00	100	400	0	0	0	0	0
	12.00	0	200	0	0	80	0	0
264	24.00	0	400	60	0	0	0	0
	12.00	0	200	0	0	0	0	0

## 製剤

本発明の化合物は、本発明の重要な一部を構成する組成物の形態で適用され、その組成物は本発明の化合物および植物学的に許容できる不活性担体を含むものである。この組成物とは、適用するためには水に分散させる濃縮製剤であるか、または付加的な処理を必要とせずに適用されるダスト製剤もしくは顆粒製剤である。本製剤は、農芸化学の分野では常法である操作法および処方に従って製造されるが、もっとも、これらは本発明の化合物が存在する故に新規かつ重要な製剤である。農芸化学者が所望の組成物を容易かつ確実に製造できるよう、以下に、本発明の組成物の製剤例を記載する。

本発明化合物を適用するための分散剤は、最も多くは、本化合物の濃縮製剤から調製された水性懸濁物またはエマルジョンである。このような水溶性、水懸濁性または乳化性製剤とは、水和剤(wettable powder)として通常知られている固形物、または乳剤(emulsifiable concentrates)もしくは

水素が挙げられ、特にキシレン類、および石油留分、特に重芳香族ナフサなどの石油の高沸点ナフタレン分溜およびオレフィン分溜などがある。他の有機溶媒としては、テルペン系溶媒、例えばロジン誘導体、シクロヘキサノンなどの脂肪族ケトン類、および2-エトキシエタノールなどの混合アルコール類(complex alcohols)を使用してもよい。乳剤にとって適当な乳化剤は、従来からある既述の非イオン界面活性剤などから選ぶことができる。

水性懸濁剤は、水性ビヒクル中、濃度約5%～約50重量%の範囲で分散させた水-非混和性の本発明の化合物の懸濁液からなる。この懸濁剤は、本発明化合物を細かく粉砕し、水および既述の界面活性剤の中から選ばれる界面活性剤からなるビヒクルに入れ、激しく混合することによって調製する。水性ビヒクルの密度および粘性を増加させるために、無機塩および合成または天然ゴムなどの不活性成分を加えることもできる。頻繁には、水性混合物を調製し、それをサンド・ミル、パー

は水性懸濁剤として通常知られている液状物のいずれかである。水-分散性の顆粒を形成することのできる水和剤は、活性化合物、不活性担体および界面活性剤の完全な混合物からなるものである。活性化合物の濃度は、通常、約10～約90重量%である。不活性担体は、通常、アタパルジャイト・クレイ、モンモリロナイト・クレイ、珪藻土および精製シリケート類の中から選択する。有効な界面活性剤〔これは、水和剤に対し約0.5%～約10%含ませる〕は、硫酸化リグニン、縮合ナフタレンスルホネート類、ナフタレンスルホネート類、アルキルベンゼンスルホネート類、硫酸アリキル、ならびにアリキルフェノールのエチレンオキシド付加物などの非イオン界面活性剤などから選ばれる。

本発明化合物の乳剤は、水混和性溶媒または水-非混和性有機溶媒および乳化剤の混合物である不活性担体中に溶解された本発明化合物を便利な濃度で、例えば液体に対し約10～約50重量%で含有している。有用な有機溶媒には芳香族炭化

ル・ミルまたはビストン型ホモジナイザーなどの装置によってホモジナイズし、これと同時に、本発明化合物を研磨および混合するが、この方法が最も効率良い。

さらに、本発明の化合物は、顆粒剤として適用することができ、これは土壌への適用に特に有用である。この顆粒剤は、通常、化合物を約0.5～約10重量%含有するものであり、これは、クレイまたは同様の安価な物質からのみ構成される不活性担体、またはそれから大部分が構成される不活性担体に分散させる。このような製剤は、通常、本発明化合物を適当な溶媒に溶解し、それを、前もって約0.5～3mmの範囲の適当なサイズに調製しておいた顆粒担体に適用することによって製造される。また、このような製剤は、担体および化合物の生地またはペーストを製造し、次いで粉砕乾燥して所望の顆粒粒子サイズとし、製剤化することができる。

本発明化合物を含有するダスト製剤は、粉末形態の化合物を適当な塵状農薬用担体、例えばカオ

リン・クレイ、粉砕火山岩などと十分に混合することによって簡単に製造できる。このダスト製剤は、本発明化合物を約1〜10重量%含有するのが好適である。

本発明を実施する上で有用な代表的製剤を製造したので、それらを以下に記載する。

#### A. 乳剤

7-クロロ-4-(4-フルオロフェノキシ)キノリン	12.50%
「TOXIMUL D」 (非イオン性/陰イオン性界面活性剤混合物)	1.75%
「TOXIMUL H」 (非イオン性/陰イオン性界面活性剤混合物)	3.25%
「パナゾール AN3N(PANASOL AN3N)」 (ナフタレン系溶媒)	64.50%
「ドワノール PM(DOWANOL PM)」 (プロピレングリコール・モメチル(monoethyl)・エーテル)	18.00%

#### B. 乾燥流動剤

7-クロロ-4-(4-フルオロフェノキシ)キノリン	18.13%
---------------------------	--------

#### D. 水性懸濁剤

7-クロロ-4-(4-フルオロフェノキシ)キノリン	12.5%
「マコーン 10(MADON 10)」 (10モルのエチレンオキシド・ノニル・フェノール界面活性剤)	1.0%
「ゼオシル 200(ZEOSYL 200)」 (シリカ)	1.0%
「ポリフォン H」	0.2%
「AF-100(AF-100)」 (シリコンベースの消泡剤)	0.2%
「2% キサンタン・ゴム溶液(xanthan gum)」	10.0%
水道水	75.1%

#### E. 水性懸濁剤

5,7-ジクロロ-4-(4-フルオロフェノキシ)キノリン	12.5%
「マコーン 10」	1.0%
「ゼオシル 200」	1.0%
「AF-100」	0.2%
「ポリフォン H」	0.2%

「ステパノール M. E.(STEPANOL M. E.)」 (陰イオン性界面活性剤)	2.50%
アラビア・ゴム(gum arabic)	0.50%
「セロゲン HR(SELLOGEN HR)」 (陰イオン性分散化剤および湿潤化剤)	3.00%
「ハイジール 233(HISIL 233)」 (シリカ担体)	3.00%
「ポリフォン H(POLYFON H)」 (リグノ硫酸塩分散化剤)	4.00%
バーデン・クレイ(Barden clay)	8.87%

#### C. 水和剤

7-クロロ-4-(4-フルオロフェノキシ)キノリン	78.125%
「ステパノール M. E.」	5.000%
「ハイジール 233」	5.000%
「ポリフォン H」	5.000%
バーデン・クレイ	6.875%
(以下余白)	

「2% キサンタン・ゴム溶液」	10.0%
水道水	75.1%

#### F. 水性懸濁剤

5,7-ジクロロ-4-(4-フルオロフェノキシ)キノリン	12.5%
「トキシムル D」	2.0%
「トキシムル H」	2.0%
「エクソン 200(EXXON 200)」 (ナフタレン系溶媒)	83.5%

#### G. 乳剤

8-クロロ-4-(2-クロロフェノキシ)キノリン	17.8%
「トキシムル D」	2.5%
「トキシムル H」	2.5%
「エクソン 200」	77.2%
(以下余白)	

H. 乳剤		K. 乳剤	
8-クロロ-4-(2-クロロ フェノキシ)キノリン	12.5%	5,7-ジクロロ-4-(4-フルオロ フェノキシ)キノリン	12.5%
「トキシムル D」	2.5%	「トキシムル D」	2.0%
「トキシムル H」	2.5%	「トキシムル H」	2.0%
「エクソン 200」	82.5%	「エクソン 200」	83.5%
I. 乳剤		L. 水和剤	
8-クロロ-4-(2-クロロ-4- フルオロフェノキシ)キノリン	17.6%	8-クロロ-4-(2-クロロ-4- フルオロフェノキシ)キノリン	25.8%
「トキシムル D」	2.5%	「セロゲン HR」	5.0%
「トキシムル H」	2.5%	「ポリフォン H」	4.0%
「エクソン 200」	77.4%	「ステパノール ME ドライ (STEPANOL ME DRY)」	2.0%
J. 乳剤		「ハイジール 233」	3.0%
8-クロロ-4-(2-クロロ-4- フルオロフェノキシ)キノリン	12.5%	バーデン・クレイ	60.2%
「トキシムル D」	2.5%	特許出願人 イーライ・リリー・アンド・カンパ ニー	
「トキシムル H」	2.5%	代理人 弁理士 青山 稔 (外1名)	
「エクソン 200」	82.5%		

## 第1頁の続き

⑤Int.Cl.<sup>4</sup>

A 01 N 43/58  
C 07 D 215/04  
215/18  
215/36  
215/42  
215/60  
237/28  
239/74  
239/88  
239/93  
239/94  
401/12

識別記号

2 1 3  
2 3 1  
2 3 7  
2 1 5  
2 5 7

序内整理番号

E-7215-4H  
8413-4C  
8413-4C  
8413-4C  
8413-4C  
8413-4C  
6529-4C  
6529-4C  
6529-4C  
6529-4C  
6529-4C  
6529-4C  
6742-4C  
6742-4C  
6742-4C  
6742-4C  
6742-4C

⑫発明者 エリックス・ビクタ  
ー・クラムカルンズ  
⑫発明者 グレン・ファイル・ジョ  
ーダン  
⑫発明者 ロバート・ジョージ・  
スール

アメリカ合衆国インディアナ46220、インディアナポリ  
ス、ノース・ルーラル6333番  
アメリカ合衆国インディアナ46161、モーリスタウン、ア  
ール・アール・ナンバー1 ボックス・74ビイー  
アメリカ合衆国インディアナ46140、グリーンフィール  
ド、ブルーナー・ドライブ1522番

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 2 区分

【発行日】平成 6 年（1994）8 月 2 日

【公開番号】特開平 1-246263

【公開日】平成 1 年（1989）10 月 2 日

【年通号数】公開特許公報 1-2463

【出願番号】特願平 1-19400

【国際特許分類第 5 版】

C07D 215/22		7019-4C
A01N 43/42	101	9159-4H
43/54	G	9159-4H
43/58	E	9159-4H
C07D 215/04		7019-4C
215/18		7019-4C
215/36		7019-4C
215/42		7019-4C
215/60		7019-4C
237/28		8615-4C
239/74		8615-4C
239/88		8615-4C
239/93		8615-4C
239/94		8615-4C
401/12	213	8829-4C
	231	8829-4C
	237	8829-4C
405/12	215	8829-4C
	257	8829-4C

## 手続補正書

平成 6 年 1 月 18 日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

平成 01 年特許願第 019400 号

2. 発明の名称

キノリン、キノゾリンおよびシンノリン系殺菌剤

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 イーライ・リリー・アンド・カンパニー

4. 代理人

住所 〒540  
大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号  
ツイン21 MIDタワー内  
電話 (06)949-1261  
FAX (06)949-0361

氏名 弁護士 (6214) 香山 薫



5. 補正命令の日付

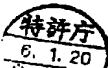
自発 (出願審査請求と同時に)

6. 補正の対象

明細書の「特許請求の範囲」の欄

7. 補正の内容

頁紙の通り



アルキル、ハロ(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)アルキル、ヒドロキシ(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)アルキル、C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>アルコキシ、ハロ(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)アルコキシ、フェノキシ、フェニル、NO<sub>2</sub>、OH、CN(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)アルカノイルオキシおよびベンジルオキシの中から選ばれる3個までの基によって置換されていてもよい)、SiR<sup>10</sup>R<sup>11</sup>R<sup>12</sup>またはOSiR<sup>10</sup>R<sup>11</sup>R<sup>12</sup> (ここに、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup> および R<sup>12</sup> はH、直鎖状もしくは分枝鎖状のC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキル基、フェニルまたは置換フェニルである。ただし、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup> および R<sup>12</sup> のうちの少なくともひとつはH以外の基である) であるか、あるいは R<sup>11</sup> と R<sup>12</sup> または R<sup>10</sup> と R<sup>12</sup> は一緒になって炭素環を形成するものである。ただし、R<sup>9</sup> ~ R<sup>13</sup> のすべてがHまたはFである場合以外は、R<sup>9</sup> ~ R<sup>13</sup> のうちの少なくとも2つはHである。]

で示されるフェニル基である]

で示される化合物、またはその除付加塩、またはYがCHである式(1)の化合物のN-オキシド体<sub>2</sub>の殺菌量を真菌の生息場所に適用することを特徴とする殺菌剤方法。

2. 以下に記載の化合物を除外した請求項1に記載された式(1)で示される化合物:

- (1) XおよびYが両者ともにCHであり、R<sup>1</sup> がC<sub>2</sub>であり、残りのR<sup>1</sup>~R<sup>4</sup> がHであり、Aがフェニル、4-クロロフェニルまたは4-フルオロフェニルである化合物、
- (2) 7-クロロ-4-[3-(トリフルオロメチル)フェノキシ]キノリン、
- (3) 7-クロロ-4-(4-クロロ-3,5-ジメチルフェノキシ)キノリン、
- (4) 7-クロロ-4-(4-クロロ-3-メチルフェノキシ)キノリン、
- (5) 8-クロロ-2-メチル-4-[2-ニトロ-4-(トリフルオロメチル)フェノキシ]キノリン<sub>2</sub>

3. XがCR<sup>5</sup>であり、

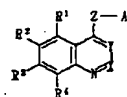
YがCHであり、

ZがOであり、

AはAr、Ar<sup>1</sup>またはAr<sup>2</sup>であり、

2. 特許請求の範囲

1. 式(1):



の1-オキシド体、またはその塩である請求項2に記載の化合物。

5. 請求項2から4までのいずれかに記載の化合物を活性成分として含有する殺真菌性製剤。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record.**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☒ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**